

Levantamento de Resíduos e Rejeitos e o Potencial de Diversificação de Produtos da Atividade Mineral na Região Centro-Oeste para Agrominerais

Waste and Tailings Survey and the Diversification Potential of Mineral Activity Products in the Midwest Region for Agrominerais

Patrick dos Santos Alves
Bolsista PCI, Técnico Químico

Marisa Bezerra de Mello Monte
Supervisora, Engenheira Química, Dr^a.

Resumo

Este estudo caracterizou 20 amostras de subprodutos gerados por diferentes mineradoras frente às especificações e requisitos mínimos estabelecidos na Instrução Normativa nº 5 do MAPA para remineralizadores de solo. Em relação à especificação quanto a natureza física, 05 amostras obtiveram a maior parte do percentual em massa de suas partículas entre farelo e filler; 08 amostras apresentaram percentuais que variam entre 21 a 100% da massa das partículas como filler; 06 amostras como pó, e somente 01 amostra foi enquadrada como 100% farelado. Considerando os critérios de soma de bases (CaO, MgO, K₂O) e teor de óxido de potássio (K₂O), 10 amostras encontraram-se dentro das especificações estabelecidas. Com relação ao critério de teor de quartzo (SiO₂), foi possível identificar que 11 amostras se encontraram dentro da especificação. Para o critério teores de elementos potencialmente tóxicos, a grande parte, 17 amostras, não apresentaram concentrações acima do estabelecido, somente 03 amostras apresentaram valores acima do estabelecido.

Palavras chave: Caracterização, resíduos, remineralizadores, rochagem.

Abstract

This study characterized 20 samples of by-products generated by different mining companies in view of the specifications and minimum requirements established in Normative Instruction nº 5 of MAPA for soil remineralizers. Regarding the specification as to the physical nature, 05 samples obtained most of the percentage by mass of their particles between bran and filler; 08 samples presented percentages that vary between 21 to 100% of the mass of the particles as filler; 06 samples as powder, and only 01 sample was classified as 100% bran. Considering the criteria of sum of bases (CaO, MgO, K₂O) and potassium oxide content (K₂O), 10 samples were within the established specifications. Regarding the quartz content criterion (SiO₂), it was possible to identify that 11 samples met the specification. For the criterion contents of potentially toxic elements, the great part, 17 samples, did not present concentrations above the established, only 03 samples presented values above the established.

Key words: Characterization, waste, remineralizers, rock.

1. Introdução

O Brasil é um dos maiores produtores de alimentos, biocombustíveis e fibras do mundo, porém, ao mesmo tempo, é altamente dependente da importação de matérias-primas para a formulação de fertilizantes, o que acarreta inúmeras consequências, tais como custos de produção elevados e perda de competitividade, além de vulnerabilidade diante de outros países. Além desses aspectos de conjuntura macroeconômica, outros também devem ser considerados, em especial o fato de que essas matérias-primas são finitas, não renováveis e escassas. Aliado a isso, nas condições brasileiras (agricultura tropical e subtropical) o emprego de fontes de alta solubilidade em geral resulta em baixa eficiência de uso, ainda que um conjunto de práticas agrícolas estejam sendo adotadas de forma integrada em larga escala (sistema plantio direto, plantas de cobertura, fertilizantes de liberação lenta, plantas eficientes no uso dos nutrientes, agricultura de precisão – uso racional de fontes solúveis, irrigação, entre outras) (BAMBERG et al., 2017).

Uma tentativa de diminuir esta dependência seria o uso de fontes alternativas de nutrientes provenientes de rochas e agrominerais disponíveis nas proximidades das áreas de aplicação e plantio (VAN STRAATEN, 2010). Remineralização e rochagem são termos usados para designar uma técnica de fertilização natural capaz de recompor os nutrientes em solos empobrecidos pelo intemperismo/lixiviação, sem afetar o equilíbrio do meio ambiente. Por definição, remineralizador é um material de origem mineral que sofreu apenas redução e classificação de tamanho de partícula por processos mecânicos e que, quando aplicado ao solo, altera os seus índices de fertilidade, por meio da adição de macronutrientes e micronutrientes para as plantas, promovendo assim, a melhoria de suas propriedades físicas, físico-químicas ou da atividade biológica do solo (Brasil, 2004).

De acordo com a Instrução Normativa nº 5 de 2016, os remineralizadores devem apresentar algumas especificações e garantias mínimas, dentre estas, pode-se destacar: (i) ter especificação quanto a sua natureza física, ou seja, sua granulometria (filler, pó ou farelo); (ii) a soma de bases (CaO, MgO, K₂O) deve ser igual ou superior a 9% (p/p); (iii) teor de óxido de potássio (K₂O) igual ou superior a 1% (p/p); (iv) teor de quartzo (SiO₂) livre inferior a 25% (v/v); (v) teores de elementos potencialmente tóxicos para: As < 15 ppm, Cd < 10 ppm, Hg < 0,1 ppm, Pb < 200 ppm (BRASIL, 2016).

2. Objetivos

O presente estudo tem por objetivo geral a caracterização tecnológica de 20 resíduos provenientes de mineradoras localizadas na região Centro-Oeste frente aos requisitos especificados pela Instrução Normativa nº 5 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) para possível uso como remineralizadores. Dentre os objetivos específicos destacam-se: (i) classificação dos resíduos em relação a sua distribuição granulométrica; (ii) análise do teor de óxidos dos resíduos através da técnica de Fluorescência de Raios X; (iii) análise de quartzo e outras fases mineralógicas dos resíduos através da técnica de Difractometria de Raios X; (iv) análise da concentração dos principais elementos químicos que constituem os resíduos através da técnica de Espectrometria de Emissão Óptica (ICP-OES) e Absorção Atômica (AAS).

3. Materiais e Métodos

3.1. Obtenção dos Resíduos

As amostras com cerca de 50 kg foram obtidas de mineradoras distintas localizadas na região Centro-Oeste. Inicialmente os 50 kg de cada amostra foram submetidos à secagem durante 24 h a 60° C, posteriormente, foi efetuada a homogeneização em pilha piramidal e longitudinal, na qual foram fracionadas em sub- amostras com cerca de 5 kg, utilizando uma delas, para procedimento de separação por tamanho para as diferentes frações (+4,8 mm; -4,8 +2,8 mm; -2,8 +2,0 mm; -2,0 +0,84 mm; -0,84 +0,3 mm; e -0,3 mm). A separação por tamanho foi realizada por peneiramento a seco através de uma série de peneiras padrão no aparelho Ro-tap.

3.2. Fluorescência de Raios X

A determinação química quantitativa elementar que compõe os resíduos foi realizada por análise de Fluorescência de Raios X (FRX) em um equipamento *PanAnalytical*, modelo *AXIOS MAX*, utilizando o método *standardless* (análise semi quantitativa) para leitura das amostras. Essas amostras foram preparadas por fusão na diluição de 1 para 10 utilizando como fundente a mistura de boratos ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - LiBO_2) da *Maxxifluxi*.

3.3. Difractometria de raios X

O difratograma de raios X foi obtido mediante a análise de aproximadamente 3,0 g de resíduos em pó, previamente homogeneizadas, em um equipamento *Bruker-D4 Endeavor*. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 em software *Bruker DiffracPlus*. Para determinação das diferentes fases minerais dos resíduos foi realizada uma análise quantitativa a partir dos dados de raios X. O cálculo foi realizado pelo método de refinamento de espectro multifásico total (Método de Rietveld), com software *Bruker AXS Topas*, v. 3.0.

3.4. Espectrometria de Emissão Óptica e Absorção Atômica

Para determinação dos elementos foi necessário a decomposição de cerca de 10 g de cada amostra através de abertura por água régia (HCl e HNO_3) para posterior leitura no ICP-OES modelo *Optima DV 4300* (Perkin Elmer) de Al, Na, K, Ca, Mg, B, Cu, Fe, Mn, Zn, Co, Cd, Pb, As, Mo, P e S. Para determinação de Hg a decomposição foi realizada com água régia (HCl e HNO_3) e soluções oxidantes ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e HNO_3 . HCl) para posterior leitura em AAS modelo *SpectrAA-55B* (Agilent).

4. Resultados e Discussão

4.1. Análise Granulométrica

De acordo com a Instrução Normativa nº 5 de 2016 os remineralizadores devem seguir uma especificação de natureza física, ou seja, deve ser realizada uma separação por tamanho (farelo, pó ou filler) levando em consideração os percentuais de partículas passantes (p/p) em 06 frações granulométricas, +4,8 mm; -4,8 +2,8

mm; -2,8 +2,0 mm; -2,0 +0,84 mm; -0,84 +0,3 mm; e -0,30 mm. Por se tratar de subprodutos, a distribuição granulométrica das amostras mostra-se bem distintas em relação as suas massas acumuladas nas diferentes frações utilizadas. A Tabela 1 mostra de uma maneira aproximada os percentuais em massa das partículas de cada amostra que se enquadram na especificação de natureza física estabelecida pela Instrução Normativa nº 5 do MAPA.

Tabela 1. Percentuais em massa e especificação de natureza física das partículas de cada amostra.

| Amostra | Especificação de Natureza Física | | | Amostra | Especificação de Natureza Física | | |
|---------|----------------------------------|-----|--------|---------|----------------------------------|------|--------|
| | Farelo | Pó | Filler | | Farelo | Pó | Filler |
| 1 | 47% | | 40% | 11 | | | 100% |
| 2 | | | 45% | 12 | 100% | | |
| 3 | | | 89% | 13 | | 97% | |
| 4 | 53% | | 30% | 14 | 48% | | 26% |
| 5 | | 99% | | 15 | | 100% | |
| 6 | 63% | | 27% | 16 | | | 41% |
| 7 | | 98% | | 17 | | | 100% |
| 8 | | | 94% | 18 | | | 21% |
| 9 | | | 57% | 19 | | 99% | |
| 10 | 64% | | 27% | 20 | | 98% | |

Através da Tabela 1 pode-se observar que as amostras 01, 04, 06, 10 e 14 encontram-se com a maior parte do percentual em massa de suas partículas entre farelo (47 a 64%) e filler (26 a 40%). Já as amostras 02, 03, 08, 09, 11, 16, 17 e 18 apresentam percentuais que variam entre 21 a 100% da massa das partículas como filler. As amostras 05, 07, 13, 15, 19 e 20 enquadram-se como pó, apresentando percentuais em massa entre 97 a 100%. Somente a amostra 12 enquadrou-se com 100% de sua massa na especificação farelo.

4.2. Fluorescência de Raios X

De acordo com a Instrução Normativa nº 5 de 2016 os remineralizadores devem apresentar em relação à soma de bases (CaO+MgO+K₂O), um teor igual ou superior a 9% (p/p), além de um teor de óxido de potássio (K₂O) igual ou superior a 1% (p/p). Na Tabela 2 são apresentados os valores percentuais obtidos das especificações soma de bases e teor de K₂O para as diferentes amostras dos subprodutos.

Pode-se observar que as amostras 02, 03, 05, 06, 07, 08, 12, 13, 14 e 15 encontram-se dentro das especificações estabelecidas. Outras amostras como 01, 04, 17, 19 e 20 apesar de não apresentarem os valores de soma de bases $\geq 9\%$, encontram-se com seus teores de K₂O $\geq 1\%$. Estas amostras, podem proporcionar, uma certa disponibilidade de K⁺ trocáveis aos solos.

Já as amostras 09, 10 e 16 apresentam-se com comportamento inverso, os valores de soma de bases estão $\geq 9\%$, mas os teores de K₂O estão $< 1\%$. Neste caso, estas amostras apresentam teores de CaO e MgO mais significativos, podendo assim, quando adicionadas ao solo, proporcionar um efeito tampão, neutralizando a acidez e ainda repor nutrientes vegetais ao mesmo tempo.

Tabela 2. Percentuais da soma de bases (CaO+MgO+K₂O) e de teor de K₂O nas amostras.

| Teor (%) | Amostra | | | | | | | | | |
|------------------------------------------|---------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Soma de Bases (CaO+MgO+K ₂ O) | 5,65 | 14,52 | 9,80 | 7,83 | 15,68 | 14,77 | 14,44 | 14,55 | 9,68 | 17,23 |
| K ₂ O | 4,97 | 1,94 | 3,23 | 2,50 | 1,18 | 1,42 | 1,10 | 1,18 | 0,02 | 0,93 |

| Teor (%) | Amostra | | | | | | | | | |
|------------------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|
| | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| Soma de Bases (CaO+MgO+K ₂ O) | 0,71 | 40,54 | 14,15 | 12,00 | 11,11 | 47,12 | 4,31 | 1,03 | 4,64 | 5,63 |
| K ₂ O | 0,54 | 1,25 | 12,64 | 11,50 | 10,30 | 0,18 | 3,44 | 0,92 | 3,32 | 3,62 |

4.3. Difractometria de Raios X

De acordo com Instrução da Normativa nº 5 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) remineralizadores que contenham teores de SiO₂ livre (quartzo) superiores a 25% (v/v) não poderão ser registrados. A Tabela 3 mostra os teores de SiO₂ livre contido nos subprodutos. De acordo com Lima Filho et al. (1999) o quartzo é relativamente estável, intemperizando-se muito lentamente. Portanto, não é considerado uma fonte disponível de ácido silícico (H₄SiO₄ ou Si(OH)₄). Através dos percentuais de quartzo foi possível identificar que as amostras 02, 05, 06, 07, 08, 10, 12, 13, 14, 15 e 16 encontram-se com teores de quartzo < 25%, ou seja, dentro da especificação.

Tabela 3. Teores de SiO₂ livre (quartzo) nas amostras

| Teor (%) | Amostra | | | | | | | | | |
|----------|---------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|------|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Quartzo | 44,7 | 11,9 | 31,1 | 34,8 | 0,9 | 3,1 | 6,4 | 0,7 | 81,2 | 1,9 |

| Teor (%) | Amostra | | | | | | | | | |
|----------|---------|------|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|
| | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| Quartzo | 32,7 | 12,5 | 2,1 | 1,6 | 0,9 | 10,9 | 53,4 | 84,5 | 46,5 | 46,2 |

4.4. Espectrometria de Emissão Óptica

De acordo com a Instrução Normativa nº 5, elementos potencialmente tóxicos (EPT) podem estar presentes no produto, sendo assim, devem ser determinados e seus teores devem ser menores que 15 ppm para arsênio (As), 10 ppm para cádmio (Cd), 0,1 ppm para mercúrio (Hg), e 200 ppm para chumbo (Pb). A Tabela 4 mostra a composição elementar das amostras de subprodutos das mineradoras separados por elementos tóxicos.

Pode-se observar que somente 3 amostras apresentaram valores acima do estabelecido na Instrução Normativa nº 5. Na amostra 11, a concentração de Hg encontrada foi de 0,174 ppm, e nas amostras 19 e 20 que apresentaram concentrações de As maiores que o estabelecido como limite, correspondendo aos valores de 3403 e 2154 ppm, respectivamente.

Tabela 4. Composição elementar dos subprodutos em relação aos EPT.

| Amostra | Elementos (ppm) | | | | Amostra | Elementos (ppm) | | | |
|---------|-----------------|------|------|------|---------|-----------------|------|------|------|
| | Hg | Cd | As | Pb | | Hg | Cd | As | Pb |
| 1 | <0,05 | 0,15 | 17 | 3,1 | 11 | 0,174 | 0,02 | 14 | 10,1 |
| 2 | <0,05 | 0,02 | <1,0 | 6 | 12 | <0,05 | 0,03 | 4 | 8 |
| 3 | <0,05 | 0,12 | 2 | 4,3 | 13 | <0,05 | 0,1 | 1 | 5,9 |
| 4 | <0,05 | 0,1 | 2 | 3,9 | 14 | <0,05 | 0,14 | 1 | 10,4 |
| 5 | <0,05 | 0,06 | <1,0 | 1,7 | 15 | <0,05 | 0,17 | <1,0 | 10,8 |
| 6 | <0,05 | 0,06 | <1,0 | 1,2 | 16 | <0,05 | 0,24 | <1,0 | 2,9 |
| 7 | <0,05 | 0,09 | <1,0 | 1 | 17 | <0,05 | 0,08 | 2 | 4,7 |
| 8 | <0,05 | 0,08 | <1,0 | 2 | 18 | <0,05 | 0,01 | 2 | 2,6 |
| 9 | 0,077 | 0,42 | 2 | 27,9 | 19 | <0,05 | 1,8 | 3403 | 66,9 |
| 10 | <0,05 | 0,05 | <1,0 | 0,8 | 20 | <0,05 | 1,45 | 2154 | 43 |

5. Conclusão

Este estudo avaliou por meio da caracterização tecnológica 20 amostras de resíduos frente aos requisitos especificados pela Instrução Normativa nº 5 do MAPA para possível uso como remineralizadores. Diante dos resultados obtidos, apresentados e discutidos no presente trabalho, pode-se concluir que as amostras 02, 05, 06, 07, 08, 13, 14 e 15 apresentaram os requisitos mínimos necessários quanto a soma de bases (CaO, MgO, K₂O), teor de óxido de potássio (K₂O), teor de quartzo (SiO₂) livre e teores de elementos potencialmente tóxicos (As, Cd, Hg e Pb). Com relação a especificação quanto a sua natureza física, ou seja, sua granulometria, as amostras 06 e 14 apresentaram o maior percentual em massa de partículas passantes na forma de farelo e filler, as amostras 05, 07, 13, e 15 como pó, e as amostras 02 e 08 como filler.

6. Agradecimentos

O Cetem gostaria de agradecer o fomento concedido pelo Ministério de Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações e as mineradoras Pedreira Araguaia Ltda, Mineração Fortaleza Ltda, Pedreira Rio Claro, Britaminas Fortaleza Ltda, CMOC – Niobrás, Calcário Vale do Araguaia S/A, Pedreira Basalto, Anglo American Minério de Ferro Brasil S/A, Edem Empresa de Desenvolvimento em Mineração e Part Ltda, Mineração Apoena S/A e Kinross Brasil Mineração S/A que forneceram as amostras para o desenvolvimento deste trabalho.

7. Referências Bibliográficas

BAMBERG, A.L.; SILVEIRA, C.A.P.; MARTINS, E.S.; BERGMANN, M.; MARTINAZZO, R.; THEODORO, S.H. Anais do III Congresso Brasileiro de Rochagem, Pelotas: Embrapa Clima Temperado; Brasília: Embrapa Cerrados; Assis: Triunfal Gráfica e Editora, 455 p., 2016.

BRASIL. Decreto nº 4.954, de 14 de Janeiro de 2004. Altera o Anexo ao Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004, que aprova o Regulamento da Lei no 6.894, de 16 de dezembro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, ou biofertilizantes, remineralizadores e substratos para plantas destinados à agricultura. (Redação dada pelo Decreto nº 8.384, de 2014), 44 p., 2004.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 5, de 10 de Março de 2016. Estabelece as regras sobre definições, classificação, especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem, rotulagem e propaganda dos remineralizadores e substratos para plantas, destinados à agricultura, 8 p., 2016.

LIMA FILHO, O.F.; LIMA, M.T.G.; TSAI, S.M. O silício na agricultura. Potafos – Encarte Técnico, Informações Agronômicas, nº 87, 1999.

VAN STRAATEN, P. Rochas e Minerais como Fertilizantes Alternativos na Agricultura: Uma Experiência Internacional. In: Agrominerais para o Brasil. Eds. Francisco R. C. Fernandes, Adão B. da Luz, Zuleica C. Castilhos. – Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 303 p., 2010.