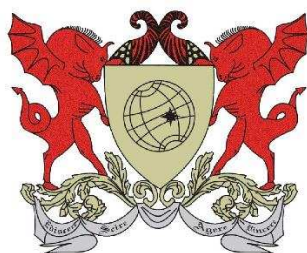


UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO



FRANCISCA JUNIA MACIEIRA

**ESTUDO DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA ROCHA
SERPENTINITO PARA APLICAÇÕES AGRÍCOLAS E
REVEGETAÇÃO**

FLORESTAL
MINAS GERAIS- BRASIL
2018

FRANCISCA JUNIA MACIEIRA

**ESTUDO DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA ROCHA
SERPENTINITO PARA APLICAÇÕES AGRÍCOLAS E
REVEGETAÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

FLORESTAL
MINAS GERAIS-BRASIL
2018

Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca da Universidade Federal de Viçosa - Câmpus Florestal

T

Macieira, Francisca Junia, 1990-

M152e
2018 Estudo da modificação química da rocha serpentinito para aplicações agrícolas e revegetação : . / Francisca Junia Macieira. – Florestal, MG, 2018.
xvii,122f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Juliana Cristina Tristão.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Serpentinito. 2. Cultura de milho. 3. Revegetação.
4. Rochas. I. Universidade Federal de Viçosa. Instituto de Ciências Exatas e Tecnológicas. Multicêntrico em Química de Minas Gerais. II. Título.

FRANCISCA JUNIA MACIEIRA

**ESTUDO DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA DA ROCHA SERPENTINITO PARA
APLICAÇÕES AGRÍCOLAS E REVEGETAÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 11 de dezembro de 2018.

Ana Paula de Carvalho Teixeira

José Domingos Ardisson

Juliana Cristina Tristão
(Orientadora)

AGRADECIMENTOS

A Deus, em quem encontro força, coragem e sabedoria.

Aos meus pais, Ângela e Antônio, pelo incentivo e carinho, a quem hoje eu devo a oportunidade de ter realizado este sonho.

Ao meu marido, Diêgo Joander, à minha filha, Maria Fernanda, e ao meu filho, Diogo Francisco, pelo companheirismo, paciência e dedicação. Por estarem presentes nos mais diversos momentos dessa caminhada, dando força e não me fazendo desistir. A todos da minha família – minhas irmãs Fábria e Flávia, meus sogros, Andréia e José Geraldo, aos meus cunhados – que sempre estiveram ao meu lado e me ajudaram em todos os momentos.

A minha professora e amiga, Juliana Cristina Tristão, que me orientou no desenvolvimento desse trabalho. Pelo estímulo, atenção, paciência, por acreditar e por me proporcionar o convívio com seu universo de conhecimentos.

Aos coorientadores, Eduardo Gusmão Pereira e Maribus Altoé Baldotto, pela preciosa orientação e troca de experiências e conhecimentos nas mais diversas áreas. Aos colaboradores, Rochel Lago, Ottavio Carmignano, Paulo Tribst, juntamente com a empresa Pedras Congonhas e a Universidade Federal de Minas Gerais, pela contribuição na caracterização dos materiais e pelos conhecimentos compartilhados.

Aos amigos que contribuíram para a concretização desta etapa, em especial Adriana Andrade e família por ser a minha família em Florestal. A Heloísa Braga pelos conselhos, por me acudir em momentos de desespero e, claro, pelas correções de português. A minha companheira de mestrado, Manoella Barbosa, por compartilharmos juntas essa experiência.

A Universidade Federal de Viçosa e todos os colaboradores, Anna Elisa, Débora Duraes, Gustavo Resende, Marco Tulio, obrigada pelos ensinamentos.

A CAPES pela bolsa concedida. E a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho. Muito obrigada!

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Amostra da rocha serpentinito de Minas Gerais.

Figura 2 – Estrutura cristalina do serpentinito.

Figura 3 – Estrutura química dos polimorfos do serpentinito. (a) lizardita, (b) antigorita, (c) crisotila.

Figura 4 – Reserva de serpentinito mundial.

Figura 5 – Imagem da Cava da rocha serpentinito da empresa Pedras Congonhas Ltda.

Figura 6 – Difractogramas de raios X das amostras de serpentinito *in natura*.

Figura 7 – Identificação e quantificação dos óxidos presentes nas amostras (a) serpentinito alto *in natura* (b) serpentinito baixo *in natura*.

Figura 8 – Imagens obtidas por MEV das amostras (a) serpentinito alto *in natura* (b) serpentinito baixo *in natura*.

Figura 9 – Difractogramas de raios X das amostras SA atacadas com ácido sulfúrico em diferentes concentrações.

Figura 10 – Difractogramas de raios X das amostras SB atacadas com ácido sulfúrico em diferentes concentrações.

Figura 11 – Identificação e quantificação dos principais elementos nas amostras SA após ataque sulfúrico.

Figura 12 – Identificação e quantificação dos principais elementos nas amostras SB após ataque sulfúrico.

Figura 13 – Gráfico de teores dos principais elementos lixiviados das amostras de SA após reação com ácido sulfúrico.

Figura 14 – Gráfico de teores dos principais elementos lixiviados das amostras de SB após reação com ácido sulfúrico.

Figura 15 – Imagens obtidas por MEV das amostras (a) Serpentinito baixo *in natura*, (b) SB 50, (c) SB 75, (d) SB 100.

Figura 16 – Imagens obtidas por MEV das amostras (a) SA, (b) SA 5, (c) SA 25, (d) SA 50, (e) SA 75, (f) SA 100.

Figura 17 – Gráfico da calorimetria da reação das amostras de SA com ácido sulfúrico.

Figura 18 – Difractogramas de raios X das amostras TASA atacada com ácido sulfúrico de modo a reagir com diferentes % de MgO.

Figura 19 – Difractogramas de raios X das amostras TASB atacadas com ácido sulfúrico de modo a reagir com diferentes % de MgO.

Figura 20 – Identificação e quantificação dos principais elementos nas amostras TASA após ataque sulfúrico.

Figura 21 – Identificação e quantificação dos principais elementos nas amostras TASB após ataque sulfúrico.

Figura 22 – Gráficos de teores dos principais elementos lixiviados das amostras de TASA após reação com ácido sulfúrico.

Figura 23 – Gráficos de teores dos principais elementos lixiviados das amostras após reação com ácido sulfúrico.

Figura 24 – Imagens obtidas por MEV das amostras (a) TASA 15 (b) TASA 25 (c) TASA 50 (d) TASA 100.

Figura 25 – Imagens obtidas por MEV das amostras (a) TASB15 (b) TASB 25 (c) TASB 50 (d) TASB 100.

Figura 26 – Difractogramas de raios X das amostras de serpentinito alto atacadas com ácido sulfúrico, ácido fosfórico e mistura dos ácidos de modo a reagir com 100% de MgO.

Figura 27 – Identificação dos principais elementos nas amostras SA após ataque com ácido fosfórico e ácido sulfúrico.

Figura 28 – Gráfico dos teores dos principais elementos lixiviados das amostras de serpentinito alto atacadas com ácido sulfúrico, ácido fosfórico e mistura dos ácidos de modo a reagir com 100% de MgO.

Figura 29 – Imagens obtidas por MEV das amostras (a) TASA 100 P, (b) TASA 50P50S (c) TASA 25P75S, (d) TASA 75P25S.

Figura 30 – Difractogramas de raios X das amostras de serpentinito alto atacadas com ácido fosfórico de modo a reagir com 100% de MgO em diferentes temperaturas.

Figura 31 – Identificação e quantificação dos principais elementos nas amostras SA após ataque com ácido fosfórico em diferentes temperaturas.

Figura 32 – Gráfico dos teores dos principais elementos lixiviados das amostras de serpentinito alto atacadas com ácido fosfórico em diferentes temperaturas.

Figura 33 – Imagens obtidas por MEV das amostras (a) TASA 100 P, (b) TASA P 60, (c) TASA P 80, (d) TASA P 100.

Figura 34 – Gráficos de comprimento da parte aérea (cm) das plantas de milho; (a) Comprimento da parte aérea (cm) da planta um; (b) Comprimento da parte aérea (cm) da planta dois; (c) Média do comprimento da parte aérea (cm).

Figura 35 – Gráficos do número de folhas das plantas de milho; (a) Número de folhas da planta um; (b) Número de folhas da planta dois; (c) Média do número de folhas.

Figura 36 – Gráficos da largura da maior folha; (a) Largura da maior folha da planta um; (b) Largura da maior folha da planta dois; (c) Média da largura da maior folha.

Figura 37 – Gráficos da biomassa fresca foliar; (a) Biomassa fresca foliar (g); (b) Média biomassa fresca foliar (g).

Figura 38 – Gráfico da média da biomassa seca foliar (g).

Figura 39 – Gráficos da biomassa radicular; (a) Biomassa fresca da raiz; (b) Biomassa seca radicular.

Figura 40 – Gráfico do conteúdo por planta de magnésio (mg / planta).

Figura 41 – Gráfico do conteúdo por planta de cálcio (mg / planta).

Figura 42 – Gráfico do conteúdo por planta de alumínio (mg / planta).

Figura 43 – Gráfico do conteúdo por planta de ferro (mg / planta).

Figura 44 – Gráfico do conteúdo por planta de cromo (mg/g).

Figura 45 – Gráficos dos teores de magnésio e cálcio no solo; (a) Teor de magnésio (cmol/dm³), (b) Teor de cálcio (cmol/dm³).

Figura 46 – Teor de magnésio (mg/g), (A) Parte aérea (B) Raiz das plantas de *P. densum* expostas a diferentes doses de Mg, tendo como fonte o MgSO₄ ou o serpentinito. F: Fonte;D:Dose; F * D: Interação fonte e dose; NS: Não significativo ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

Figura 47 – (a) Clorofila Total;(b) Eficiência quântica máxima (Fv/Fm) de plantas de *P. densum* expostas a diferentes tratamentos. F: Fonte;D:Dose; F * D: Interação fonte e dose; NS: Não significativo ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reserva da rocha serpentinito em Minas Gerais.

Tabela 2 – Volumes de ácido sulfúrico e ácido fosfórico adicionados nas amostras de serpentinito alto.

Tabela 3 – Identificação da composição mineral das amostras de serpentinito.

Tabela 4 – Identificação e quantificação dos óxidos presentes nas amostras SA e SB.

Tabela 5 – Identificação da composição mineral das amostras SA estudadas.

Tabela 6 – Identificação da composição mineral das amostras SB estudadas.

Tabela 7 – Identificação e quantificação dos óxidos presentes nas amostras SA *in natura* e após sulfatação.

Tabela 8 – Identificação e quantificação dos óxidos presentes nas amostras SB *in natura* e após sulfatação.

Tabela 9– Identificação da composição mineral das amostras SA estudadas.

Tabela 10 – Identificação da composição mineral das amostras TASB estudadas.

Tabela 11– Identificação e quantificação dos óxidos presentes nas amostras Sa *in natura* e após sulfatação para atacar diferentes teores de óxido de magnésio.

Tabela 12– Identificação e quantificação dos óxidos presentes nas amostras SB *in natura* e após sulfatação para atacar diferentes teores de óxido de magnésio.

Tabela 13 – Identificação da composição mineral das amostras de serpentinito alto atacadas com ácido sulfúrico, ácido fosfórico e mistura dos ácidos de modo a reagir com 100% de MgO.

Tabela 14 – Identificação e quantificação dos óxidos presentes nas amostras SA *in natura* e após ataque com ácido sulfúrico e fosfórico.

Tabela 15 – Identificação da composição mineral das amostras de serpentinito alto atacadas com ácido fosfórico de modo a reagir com 100% de MgO à diferentes temperaturas.

Tabela 16 – Identificação e quantificação dos óxidos presentes nas amostras SA *in natura* e após ataque com ácido fosfórico a diferentes temperaturas.

Tabela 17– Porcentagem de magnésio extraído e relação Si/ Mg das amostras de serpentinito após ataque ácido sob diferentes condições.

Tabela 18 – Variáveis avaliadas das plantas *Paspalum densum*. Massa seca total (MST); Área foliar específica (AFE); Comprimento da raiz (CR); Comprimento da parte aérea (CPA).

LISTA DE ABREVIATURAS

AA - Absorção atômica

AFE - Área foliar específica

ANOVA - Análise de Variância

CTC - Capacidade de troca de cátions

CPA - Comprimento da parte aérea

CR - Comprimento da raiz

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

DRX - Difração de Raios X

Fm - Fluorescência máxima

F0 - Fluorescência mínima

FRX - Fluorescência de raios X

FV/FM - Eficiência Quântica Máxima do fotossistema I

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MST- Massa seca total

pH - Potencial Hidrogeniônico

SA - Serpentinó alto

SA 5, SA 25, SA 50, SA 75, SA 100 - Serpentinó alto atacado com solução de ácido sulfúrico em diferentes concentrações (5, 25, 50, 75 e 100%).

SB - Serpentinó baixo

SB 5, SB 25, SB 50, SB 75, SB 100 - Serpentinó baixo atacado com solução de ácido sulfúrico em diferentes concentrações (5, 25, 50, 75 e 100%).

TASA 15, TASA 25, TASA 50, TASA 100 - Tratamento ácido com serpentinó alto de modo a atacar diferentes teores de óxido de magnésio (15, 25, 50 e 100%).

TASA 25P75S, TASA 50P50S, TASA 75P25S, TASA 100P - Tratamento ácido com serpentinó alto usando mistura de solução de ácido fosfórico e ácido sulfúrico em diferentes concentrações de modo a atacar 100% de óxido de magnésio.

TASA P40, TASA P60, TASA P80, TASA P 100 - Tratamento ácido com serpentinó alto com ácido fosfórico em diferentes temperaturas (40, 60, 80 e 100° C) de modo a atacar 100 % de óxido de magnésio.

TASB 15, TASB 25, TASB 50, TASB 100 - Tratamento ácido com serpentinó baixo de modo a atacar diferentes teores de óxido de magnésio (15, 25, 50 e 100%).

RESUMO

MACIEIRA, Francisca Junia, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2018. **Estudo da modificação química da rocha serpentinito para aplicações agrícolas e revegetação.** Orientadora: Juliana Cristina Tristão.

Neste trabalho serão apresentados os resultados do estudo da caracterização da rocha serpentinito *in natura* e após ataque com ácido sulfúrico e ácido fosfórico, com o objetivo de disponibilizar os nutrientes presentes na rocha de forma mais rápida e incorporar o fósforo no material. Após os ataques ácidos, foram avaliados a aplicação do material sulfatado em casa de vegetação como fertilizante e para uso em revegetação de áreas degradadas por mineradoras. A dissertação está dividida em quatro partes, resumidas a seguir. A primeira parte aborda uma introdução geral sobre a rocha serpentinito e suas aplicações e os objetivos gerais e específicos. Os resultados obtidos nesse trabalho foram divididos em capítulos. O capítulo II trata das caracterizações da rocha *in natura* por meio de FRX, DRX, MEV. Relata ainda os resultados obtidos após a rocha ter sido atacada com ácido sulfúrico e ácido fosfórico em diferentes concentrações e condições. O primeiro ataque ácido estudado na rocha serpentinito, foi feito usando solução de ácido sulfúrico em diferentes concentrações (5, 25, 50, 75 e 100%) sob agitação magnética por uma hora. Por meio da DRX foi possível observar que nos ataques usando soluções mais concentradas a modificação estrutural da rocha foi mais evidente. Por FRX notou-se que os teores de magnésio e silício diminuíram após a reação com o ácido sulfúrico, o que foi verificado pela AA, mostrando a lixiviação do magnésio para a fase aquosa. Em uma segunda condição, o serpentinito foi atacado por ácido sulfúrico, sendo que diferentes teores de óxido de magnésio (15, 25, 50 e 100%) presentes na rocha fossem atacados pelo ácido por 24 horas. Os resultados obtidos durante este trabalho mostraram que a rocha serpentinito apresenta modificações estruturais quando submetida a ataques ácidos, sendo mais evidente quando o ataque é feito usando ácido sulfúrico. Através da DRX observou-se que os picos correspondentes as principais fases presentes no serpentinito (antigorita, crisotila e lizardita) diminuem a medida que ocorre o aumento na concentração do ácido sulfúrico utilizado. Através da AA observou-

se quais os teores dos elementos presentes na rocha foram lixiviados para a fase aquosa, sendo que os ataques com maiores teores de ácido sulfúrico mostraram maiores teores de elementos lixiviados da amostra. Já a FRX mostrou os teores dos elementos que compõe a rocha permaneceram na estrutura após o ataque, sendo mais expressivo a diminuição desses teores nos ataques sulfúricos mais concentrados. A última condição proposta foi atacar a rocha com ácido fosfórico. Em um primeiro momento o serpentinito foi atacado com uma mistura de ácido sulfúrico e fosfórico em diferentes proporções por 48 horas de modo que todo o óxido de magnésio reagisse. Os resultados mostraram que nas misturas onde o ácido sulfúrico estava presente em maior proporção, a modificação estrutural da rocha e os teores de elementos lixiviados foi maior, mostrando que o responsável por provocar maiores modificações no serpentinito é o ácido sulfúrico. Para avaliar a incorporação do fósforo na estrutura do serpentinito, a rocha foi atacada somente com o ácido fosfórico reagindo com 100% do MgO presente na rocha em diferentes temperaturas (40, 60, 80 e 100 °C). Verificou-se que ocorreu uma maior incorporação de fósforo nas amostras que foram submetidas a uma maior temperatura de reação. Em relação a modificação estrutural do serpentinito, não foi verificado mudanças tão evidentes e extremas quando comparadas com os outros ataques ácidos estudados na rocha. O Capítulo III traz os resultados obtidos através da aplicação do serpentinito modificado como fertilizante em casa de vegetação na plantação de milho, no qual avaliou-se a eficiência em disponibilizar para as plantas os nutrientes necessários para o seu desenvolvimento. Os resultados foram avaliados por meio de análises morfofisiológicas das plantas, como comprimento da parte aérea, massa seca e massa fresca da planta, teor de magnésio absorvido pelas plantas por meio de Absorção Atômica e teor de nutrientes retidos no solo através de titulação. O serpentinito modificado aplicado ao solo conseguiu de forma significativa incorporar o magnésio nas plantas e ao solo. Por meio das avaliações morfofisiológicas foi possível observar que o crescimento das plantas submetidas ao tratamento com serpentinito se mostraram superiores as plantas que não foram tratadas com serpentinito. O capítulo IV descreve os resultados alcançados aplicando a fase aquosa obtida da sulfatação do serpentinito na avaliação do crescimento da gramínea *Paspalum densusum*, usando solução nutritiva de Hogland. O objetivo foi verificar se o magnésio disponível na fase

aquosa seria capaz de substituir o sulfato de magnésio, fonte convencional desse nutriente na solução nutritiva. Avaliou-se o comportamento morfofisiológico das plantas, bem como a absorção de magnésio por parte da gramínea. O serpentinito se mostrou eficiente, sendo capaz de suprir o magnésio da gramínea. As avaliações morfofisiológicas e de absorção de nutrientes mostraram que não houve diferença significativa entre as fontes de magnésio aplicadas (sulfato de magnésio e serpentinito). As diferenças significativas foram observadas quando diferentes doses de magnésio estavam presentes na solução nutritiva de Hoagland. Através dos experimentos realizados durante este trabalho é possível observar que o serpentinito sofre alterações estruturais ao ser atacado com ácido se mostrando eficiente como fonte de magnésio como provável aplicação na agricultura e na recuperação de áreas degradadas por atividades de mineração através da revegetação.

ABSTRACT

MACIEIRA, Francisca Junia, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December, 2018. **Study of chemical modification of serpentinite rock for agricultural applications and revegetation.** Advisor: Juliana Cristina Tristão.

This work will present the results of the study of the characterization of serpentinite rock in natura and after attack with sulfuric acid and phosphoric acid, with the purpose of making available the nutrients present in the rock faster and incorporating the phosphorus in the material. After the acid attacks, the application of the sulfated material in greenhouse as fertilizer and for use in revegetation of areas degraded by miners were evaluated. The dissertation is divided into four parts, summarized below. The first part addresses a general introduction on serpentinite rock and its applications and general and specific objectives. The results obtained in this work were divided into chapters. The second chapter deals with characterizations of rock in natura by means of FRX, DRX, MEV. It also reports the results obtained after the rock was attacked with sulfuric acid and phosphoric acid in different concentrations and conditions. The first acid attack studied on serpentinite rock was made using sulfuric acid solution at different concentrations (5, 25, 50, 75 and 100%) under magnetic stirring for one hour. By means of the DRX it was possible to observe that in the attacks using more concentrated solutions the structural modification of the rock was more evident. By FRX it was observed that magnesium and silicon contents decreased after the reaction with sulfuric acid, which was verified by AA, showing the leaching of magnesium to the aqueous phase. In a second condition, the serpentinite was attacked by sulfuric acid. Different amounts of magnesium oxide (15, 25, 50 and 100%) present in the rock were attacked by the acid for 24 hours. The results obtained during this work showed that the serpentinite rock presents structural modifications when submitted to acid attacks, being more evident when the attack is done using sulfuric acid. Through the XRD it was observed that the peaks corresponding to the main phases present in the serpentinite (antigorite, chrysotile and lizardite) decrease as the concentration of the sulfuric acid used increases. Through the AA, it was observed that the contents of the elements present in the rock were leached to the aqueous phase, and the attacks with

higher levels of sulfuric acid showed higher levels of leached elements of the sample. However, the FRX showed the contents of the elements that make up the rock remained in the structure after the attack, being more expressive the decrease of these contents in the more concentrated sulfuric attacks. The last condition was to attack the rock with phosphoric acid. At first the serpentinite was attacked with a mixture of sulfuric and phosphoric acid in different proportions for 48 hours so that all the magnesium oxide reacted. The results showed that in the mixtures where the sulfuric acid was present in a larger proportion, the structural modification of the rock and the contents of the leached elements was higher, showing that the major cause of the serpentinite is sulfuric acid. To evaluate the incorporation of phosphorus in the serpentinite structure, the rock was attacked only with phosphoric acid reacting with 100% of the MgO present in the rock at different temperatures (40, 60, 80 and 100 °C). It was verified that a greater incorporation of phosphorus occurred in the samples that were submitted to a higher reaction temperature. In relation to the structural modification of the serpentinite, it was not verified as evident and extreme changes when compared with the other acid attacks studied in the rock. Chapter III presents the results obtained through the application of the modified serpentinite as a greenhouse fertilizer in the corn plantation, in which the efficiency of providing the necessary nutrients for the development of the plants was evaluated. The results were evaluated by means of morphophysiological analyzes of the plants, such as length of area, dry mass and fresh mass of the plant, magnesium content absorbed by plants by Atomic Absorption and nutrient content retained in the soil by titration. The modified serpentinite applied to the soil was able to incorporate magnesium in plants and soil. By means of the morphophysiological evaluations it was possible to observe that the growth of the plants submitted to the serpentinite treatment were superior to the plants that were not treated with serpentinite. The chapter IV describes the results achieved by applying the aqueous phase obtained from the serpentinite sulphation in the evaluation of the growth of the grass *Paspalum densum* using nutrient solution from Hogland. The objective was to verify if the magnesium available in the aqueous phase would be able to replace magnesium sulphate, the conventional source of this nutrient in the nutrient solution. The morphophysiological behavior of plants and the absorption of magnesium by the grass were evaluated. The serpentinite was

efficient, being able to supply the magnesium of the grass. The morphophysiological and nutrient absorption evaluations showed that there was no significant difference between the sources of magnesium applied (magnesium sulphate and serpentinite). Significant differences were observed when different doses of magnesium were present in Hoagland's nutrient solution. Through the experiments carried out during this work it is possible to observe that the serpentinite undergoes structural alterations when being attacked with acid if it is efficient as a source of magnesium as a probable application in agriculture and in the recovery of degraded areas by mining activities through revegetation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL.....	1
1.1 A Rocha Serpentinito	1
1.1.1 Composição e Formação	1
1.1.2 Produção do Serpentinito	3
1.1.3 Aplicações da Rocha Serpentinito.....	5
1.2 Rochagem.....	6
1.2.1 A História da Rochagem.....	6
1.2.2 O Uso da Rochagem	7
1.2.3 Fatores que influenciam o processo de Rochagem	8
1.3 Objetivos da Dissertação	9
1.3.1 Objetivos Específicos.....	9
1.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	10
2 Estudo da modificação estrutural da rocha Serpentinito após ataque de diferentes ácidos	13
RESUMO.....	13
2.1 INTRODUÇÃO.....	15
2.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
2.2.1 Modificação Química 1: Estudos iniciais de sulfatação da rocha serpentinito.....	17
2.2.2 Modificação Química 2: Sulfatação para ataque do MgO.....	18
2.2.3 Modificação Química 3: Ataque do serpentinito com ácido fosfórico	19
2.2.4 Caracterizações do serpentinito	21
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	24
2.3.1 Caracterizações da Rocha Serpentinito	24
2.3.2 Estudos iniciais de sulfatação da rocha serpentinito	28
2.3.3 Modificação Química 2: Sulfatação para ataque do MgO.....	42
2.3.4 Modificação Química 3: Ataque do serpentinito com ácido fosfórico	52
2.3.4.1 Estudo do ataque do serpentinito com a mistura de ácido sulfúrico e ácido fosfórico	52
2.3.4.2 Estudo do efeito da temperatura no ataque do serpentinito com ácido fosfórico.....	58

2.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS CAPÍTULO 2	64
2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68
3 Estudo do serpentinito modificado como fertilizante em cultivo inicial de milho em casa de vegetação.....	73
RESUMO	73
3.1 INTRODUÇÃO.....	74
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS	76
3.2.1 Área de estudo	76
3.2.2 Delineamento experimental	76
3.2.3 Preparo do solo utilizado	76
3.2.4 Plantio do milho usando serpentinito modificado.....	77
3.2.5 Análise das variáveis	77
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
3.3.1 Análises morfofisiológicas	79
3.3.2 Teores de nutrientes.....	85
3.3.3 Análise do solo utilizado	90
3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS CAPÍTULO 3.....	92
3.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	93
4 O serpentinito como fonte alternativa de magnésio em <i>Paspalum densum</i>, uma gramínea utilizada na revegetação de áreas mineradas	96
RESUMO	96
4.1 INTRODUÇÃO.....	97
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS	99
4.2.1 Área de estudo.....	99
4.2.2 Condução do experimento.....	99
4.2.3 Análise das variáveis	100
4.3 RESULTADOS.....	102
4.4 DISCUSSÃO	106
4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS CAPÍTULO III	108
4.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	109
5.CONCLUSÃO GERAL.....	113
APÊNDICES.....	115

1 INTRODUÇÃO GERAL

1.1 A Rocha Serpentinito

1.1.1 Composição e Formação

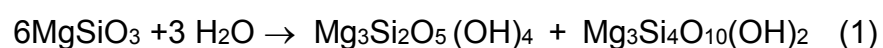
O serpentinito (DEER et al.1997), $[Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_8]$ é um silicato hidratado, que apresenta estrutura cristalina em folhas, pertencente ao grupo das serpentinas, podendo ser encontrado em grande parte do território brasileiro.



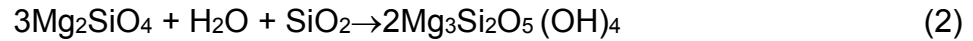
Figura 1 – Amostra da rocha serpentinito de Minas Gerais.
Fonte: Adaptado VIEIRA (2016).

O serpentinito é formado pelo processo de serpentinização de outras rochas. De acordo com GRETTA et al. (2017), o serpentinito pode ocorrer pela hidratação da rocha ígnea dunito ou pela hidratação do grupo de silicato denominado piroxenos, o que influenciaria em sua composição mineralógica.

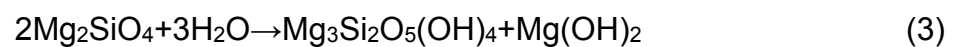
Quando se tem a formação de serpentinito por meio da hidratação por piroxenos ela ocorre em condições isobáricas GRETTA et al. (2017), sendo um processo isotermal, levando a formação equimolar de serpentinito e talco, conforme apresentada na equação (Eq.(1)):



Outro fator importante para a formação da rocha é a temperatura e a pressão para a atividade da sílica, no qual a presença da sílica pode levar a formação de minerais mais complexos, conforme descrito na equação (Eq.(2)):



De acordo com FROST et al. (2013), no processo de serpentinização que ocorre em baixa temperatura e pressão, serpentininas podem coexistir com brucitos livres de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) (Eq.(3)).



O serpentinito apresenta três principais polimorfos a antigorita, lizardita e crisotila. Segundo DEMICHELIS et al.(2016) o polimorfismo do serpentinito é um dos mais fascinantes e não totalmente compreendido, com sua estrutura cristalina consistindo em camadas tetraédricas e octaédricas, conforme apresentado na figura 2. A folha octaédrica é do tipo brucite anexada a uma folha tetraédrica de sílica.

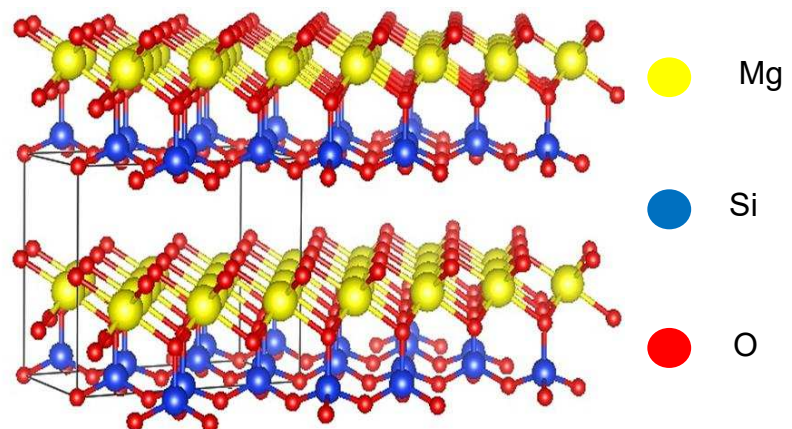


Figura 2 – Estrutura cristalina do serpentinito.
Fonte: DEMICHELIS et al. (2016).

A estrutura cristalina do serpentinito pode dar origem a uma variedade de estruturas em camadas (Figura 3). Segundo DEMICHELIS et al. (2016) a lizardita são estruturas que se apresentam em camadas planas; antigorita, as que se

apresentam moduladas ou “onduladas”; e polimorfo crisotila, as que se apresentam enrolados em espiral.

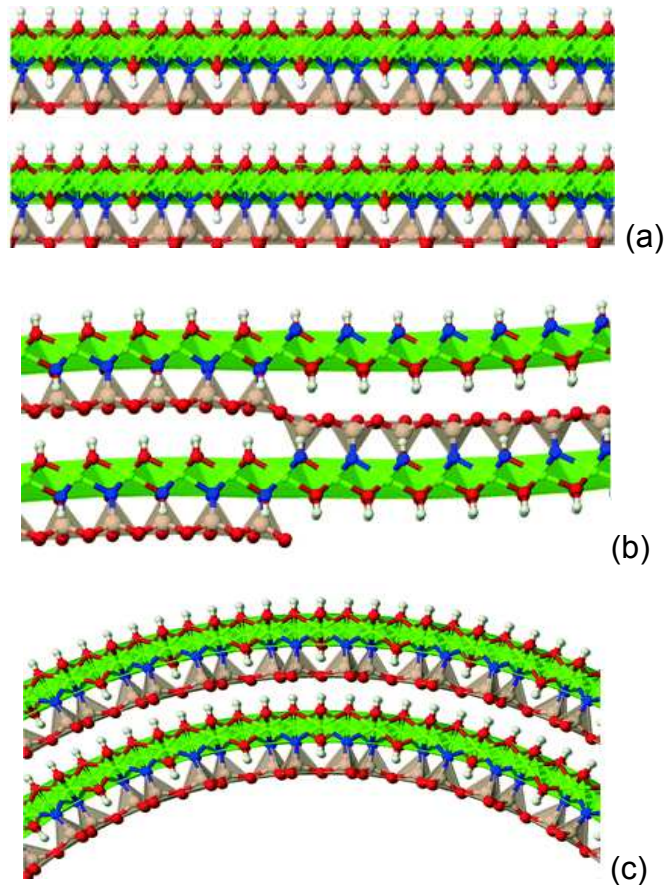


Figura 3 – Estrutura química dos polimorfos do serpentinito. (a) lizardita, (b) antigorita, (c) crisotila.

Fonte: DEMICHELIS et al. (2016).

1.1.2 Produção do Serpentinito

A rocha serpentinito pode ser encontrada em diversos locais do mundo e com variadas aplicações. O Brasil é responsável por aproximadamente 15,05% da reserva mundial da rocha, de acordo com DNPM/DIPLAM; USGS: Mineral Commodity Summaries, (2014), ficando atrás apenas da Rússia (51,80%) e da China (20,71%), como pode-se observar na figura a seguir.

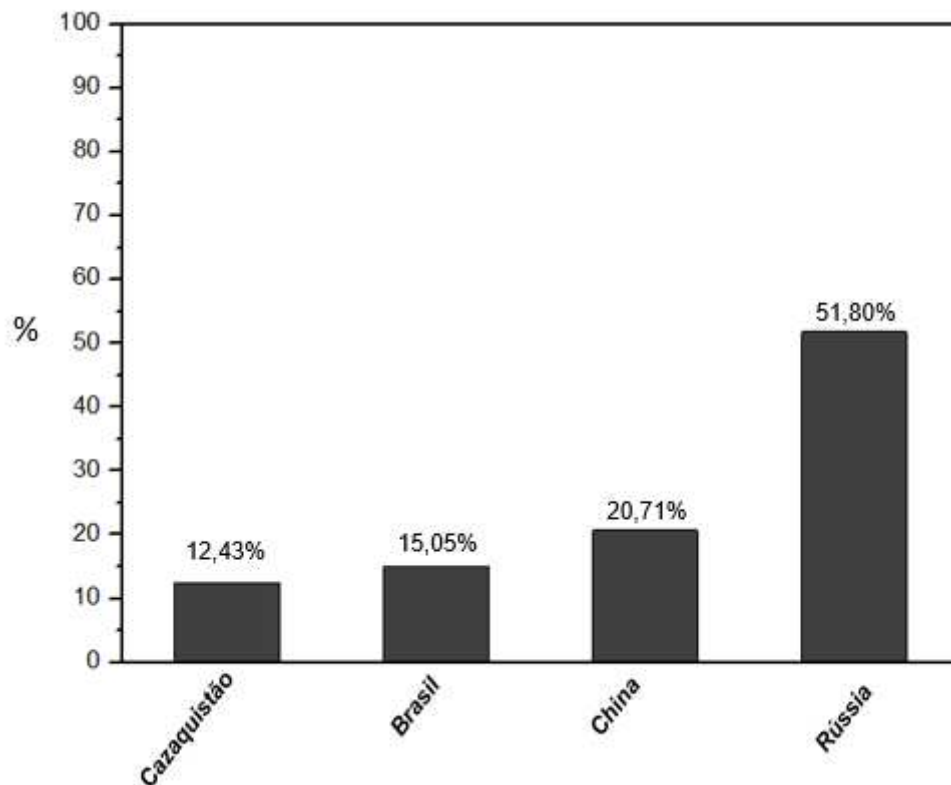


Figura 4 – Reserva de serpentinito mundial.

Fonte: DNPM/DIPLAM; USGS: Mineral Commodity Summaries, (2014).

De acordo com o Anuário Mineral Brasileiro do Ministério das Minas e Energia (2010), no Brasil as reservas da rocha estão concentradas principalmente em Goiás, Minas Gerais e Paraná. Sendo que as rochas de serpentinito encontradas em Minas Gerais e Paraná apresentam o mineral lizardita como composição principal (ARCE, 2012). Enquanto que as encontradas no estado de Goiás apresentam como composição principal o mineral do tipo crisotila, sendo o único produtor de crisotila no Brasil, através da empresa SAMA Mineração de Amianto Ltda. (QUEIROGA et al. 2005). Minas Gerais é responsável por cerca de 51,83% da reserva brasileira de serpentinito, destacando-se a cidade de Nova Lima, a qual possui a mineradora Pedras Congonhas Ltda, com uma reserva estimada em 56.517.674 toneladas, conforme apresentado pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, pág. 797, 2010) e descrito na tabela 1.

Tabela 1 – Reserva da rocha serpentinito em Minas Gerais.

Serpentinito em Minas Gerais	
Cidade	Reserva (t)
Catas Altas	3.895.133
Lima Duarte	9.218.322
Nova Lima	56.517.674
Ouro Branco	1.281.333
Piranga	1.641.505
Sacramentino	32.000

Fonte: pelo Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 2010).

1.1.3 Aplicações da Rocha Serpentinito

De acordo com MELO et al. (2004), a rocha serpentinito apresenta elevados teores de magnésio, tornando-a uma potencial em diversas aplicações, como exemplo, fonte de matéria prima de magnésio metálico, um metal com uso crescente na indústria, em especial nos produtos automotivos.

No Brasil, nos últimos 40 anos a principal aplicação da rocha foi como fundente (fonte de MgO) para sinterizações em siderúrgicas integradas ao coque. Outras aplicações para o serpentinito foram descritas na literatura, como rochas ornamentais (ISMAEL, 2008), fundentes para siderúrgicas (WAGNER, 1972) e como matéria-prima para a produção de compósitos de matriz cerâmica (ASSIS, 2006).

GRETTA et al. (2014) indicam o serpentinito para uso em processo de captura e sequestro de carbono pela carbonatação mineral, no qual as amostras foram caracterizadas, determinando-se a composição química e o potencial teórico de sequestro de carbono (RCO₂). Outras aplicações da rocha são descritas, como o uso potencial no tratamento de drenagens ácidas de minas (BERNIER, 2005), no sequestro de gás carbônico (TEIR, 2009) e na produção de óxido de magnésio (GLADIKOVA, 2007). SCHEINDER (2008) e PINTO (2011) avaliam o uso do serpentinito como carga mineral empregada em polímeros. CAMPOS (2001) indica o uso do mineral talco como carga mineral,

sendo o talco um dos minerais que compõe o serpentinito. Estudos têm sido feitos no que se refere a aplicação do serpentinito na agricultura, como relatado por SOUZA et al. (2007) e TEIXEIRA et al. (2009). Os estudos da aplicação da rocha na área agrícola serão retomados ao longo da dissertação.

1.2 Rochagem

1.2.1 A História da Rochagem

Rochagem basicamente refere-se a rocha moída. Deriva da palavra rocha e tem como sinônimos petrofertilização, agrominerais, remineralizadores ou fontes alternativas de fertilização. A aplicação na agricultura de rochas moídas é feita de forma direta, de modo a mudar o seu padrão de fertilidade (THEODORO, S. et al. 2009).

A famosa fórmula de fertilizantes industriais NPK foi desenvolvida pelo químico alemão Justus Von Liebig em 1880, dando início a era dos fertilizantes industriais. Na mesma época, Julius Hensel propunha, em seu livro (1893) “Pães de Pedra”, o uso de pó de rochas, que teria o mesmo efeito dos fertilizantes industriais com a vantagem de não desequilibrar o meio ambiente, além de apresentar baixo custo, dando início ao uso de rochas na agricultura, a chamada rochagem. No entanto, há registros, ainda no século XVIII, que James Hutton já “rochava” com rochas similares em sua fazenda na Escócia para que a fertilidade do solo fosse aumentada.

Dando continuidade ao uso de pó de rochas na agricultura tem-se Lacroix, que em 1922 observou o potencial de nutrientes contidos em grande parte das rochas (PÁDUA,2012). Na década de 1950, os estudos sobre rochagem tiveram início no Brasil por Djalma Guimarães e Vladimir Ilchenko, seguido pelo professor Othon Leonardos, considerado o precursor da rochagem no Brasil. As pesquisas se intensificaram nas décadas de 1970 e 1980 na busca de rochas que fornecessem nutrientes ao solo. De acordo com BAMBERG et al. (2016), os trabalhos de Adoniel Amparo, Solon Barreto e Paulo D’Andea nos anos de 1980/90 devem ser destacados quanto ao uso da rochagem, apresentado pela equipe da UnB, que defenderam a primeira tese de doutorado no tema.

1.2.2 O Uso da Rochagem

As rochas apresentam vantagens em relação aos fertilizantes por terem disponíveis macro e micronutrientes necessários para as plantas, nutrientes ausentes em fertilizantes nitrogenados à base de nitrogênio, fósforo e potássio. As rochas também possuem capacidade de elevação do pH dos solos, em virtude de suas propriedades químicas. SÉKULA (2011) aponta outra vantagem do uso da rochagem, em relação aos fertilizantes, como o baixo custo de produção e a disponibilidade local, podendo ser encontradas em regiões próximas ao mercado consumidor.

No Brasil, a prática de rochagem começou a ser estudada há poucos anos. Os primeiros regulamentos sobre agricultura orgânica no país, a Instrução Normativa 07, de 17 de maio de 1999 (Diário Oficial da União, 1999) e a Lei 10.831, de dezembro de 2003 (BRASIL, 1980), relacionam o pó de rocha entre os insumos permitidos.

Somente em 2013, através da Lei 12.890, os remineralizadores foram incluídos na categoria de insumos agrícolas. O texto, no artigo 3º, alínea e, especifica como remineralizador todo "material de origem mineral que tenha sofrido apenas redução e classificação de tamanho por processos mecânicos e que altere os índices de fertilidade do solo por meio da adição de macro e micronutrientes para as plantas, bem como promova a melhoria das propriedades físicas ou físico-químicas ou da atividade biológica do solo".

SÉKULA (2011) aponta como outro incentivo ao uso de rochas e minerais, o Plano Nacional de Fertilizantes, nascido da crise causada pela elevação de preços dos fertilizantes em 2007-2008, com o objetivo de aumentar o uso de resíduos passíveis de emprego na agricultura, visando diminuir a dependência externa em relação aos fertilizantes.

Para se obter a elevação do pH dos solos brasileiros, tem-se o uso predominante de calcário, fonte de magnésio. Segundo TEIXEIRA (2010), o calcário é um insumo barato quando comparado a fertilizantes industriais, um dos motivos se deve ao fato do Brasil apresentar grandes reservas desta rocha. De acordo com RAMOS et al. (2006), o calcário é o corretivo mais utilizado, porém tem lenta mobilidade no perfil do solo, sendo lenta a correção.

É empregado ainda como corretivo do solo e fonte de nutrientes a escória siderúrgica. O uso de resíduos provenientes da serragem de mármore também é uma opção para a correção do solo, por apresentar uma granulação mais fina em relação ao calcário, acelerando os efeitos corretivos (RAYMUNDO et al. 2012).

1.2.3 Fatores que influenciam o processo de Rochagem

O uso de pó de rochas na agricultura deve ser feito de forma planejada, em decorrência da sua composição química, de modo que aplicações em excesso podem implicar em um desequilíbrio nutricional e o acúmulo de componentes indesejáveis no solo (MELO et al. 2012). De acordo com TEIXEIRA et al. (2009), conhecer as características químicas, físicas e mineralógicas da rocha, assim como avaliar a sua viabilidade de aplicação e tornar mais seguro o uso da rocha como corretivo agrícola é imprescindível.

Estudos envolvendo a viabilização da rochagem como processo de remineralização foram defendidos por MELAMED (2009), sendo que tais estudos envolvem o inventário e a caracterização das rochas, bem como os rejeitos de minas para o seu uso como remineralizador. Outro ponto importante a ser levado em consideração ao utilizar a rochagem são os fatores econômicos, como a distância de origem da rocha até o local a ser usado. THEODORO e ROCHA (2005) propuseram que a distância entre estes pontos não deve ultrapassar 500 km, sob pena de inviabilizar economicamente a técnica.

Neste estudo, será avaliado o uso do serpentinito modificado por meio de ataques ácidos em aplicações agrícolas e de revegetação. O uso do pó dessa rocha se torna interessante já que sua composição mineral oferece nutrientes importantes para as plantas e também por sua viabilidade.

1.3 Objetivos da Dissertação

O objetivo geral deste trabalho foi o estudo das modificações estruturais da rocha serpentinito por meio de ataques ácidos para aplicações em áreas degradadas por atividades de mineração e na área agrícola.

1.3.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do presente trabalho estão descritos abaixo:

- Caracterizar a rocha serpentinito com alto teor (SA ~36% MgO) e de baixo teor (SB ~26% MgO) de óxido de magnésio, cedidas pela empresa Pedras Congonhas Extração Arte e Indústria Ltda;
- Sulfatar o serpentinito (SA e SB) com soluções de diferentes concentrações de ácido sulfúrico (5; 25; 50; 75 e 100%) e posterior caracterização;
- Analisar o efeito do ataque do ácido sulfúrico realizado no serpentinito (SA e SB) de modo a reagir estequiometricamente com 15, 25, 50 e 100% do MgO presente nas amostras;
- Estudar o efeito de uma mistura de ácido sulfúrico e de ácido fosfórico ao reagir com a amostra de serpentinito SA;
- Avaliar o efeito do ataque de ácido fosfórico na amostra SA quando submetido a diferentes temperaturas;
- Caracterizar os materiais obtidos através dos diferentes ataques ácidos realizados;
- Realizar teste com a amostra de serpentinito após ataque ácido em casa de vegetação usando solução nutritiva de Hogland, para posterior aplicação em áreas degradadas por atividades de mineração;
- Estudar a aplicação dos materiais modificados em casas de vegetação usando sementes de milho.

1.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARCE, G. L. A. F. Análise de propostas de sequestro mineral de carbono para usinas termolétricas no Brasil. (Tese de Doutorado) Guaratinguetá: **UNESP Univ Estadual Paulista**, 2012.

ASSIS, D. et al : Caracterização do pó de pedra sabão produzido em Congonhas (MG) para aproveitamento no preparo de compósitos de matriz cerâmica. [2006], 11f. (Trabalho apresentado no 17. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**,2006, Foz do Iguaçu,PR).

CAMPOS, L. Talco e pirofilita. **Balanco mineral brasileiro** 2001, p.1-19.

DEER W.A., Howie R.A., Zussman J. 1996. An introduction to the rock-forming minerals, 2a ed, **Longman**. Hong Kong, 695p.

Demichelis, R. et al. Serpentine polymorphism: a quantitative insight from first-principles calculations. **Royal Society of Chemistry** (2016).

DNPM. **Anuário Mineral Brasileiro**. Brasília: Ministério das Minas e Energia, 2010.

DNPM. **Sumário Mineral**. Brasília: Ministério das Minas e Energia, 2014.

FROST, K.A. Evans, S.M. Swapp, J.S. Beard, F.E. **Mothersole**The process of serpentinization in dunite from New Caledonia **Lithos**, 178 (2013), pp. 24-39.

GRETTA et al.; Influence of physicochemical properties of Brazilian serpentinites on the leaching process for indirect CO₂ mineral carbonation. **Hydrometallurgy**. v. 169, p.142, 2017.

GLADIKOVA, L.A. et al. Production of magnesium oxide from solutions formed by acid processing of serpentinite. **Russian Journal of Applied Chemistry**,(2008), Vol 81, 889-891.

ISMAEL, I. S. Characterizations of some Egyptian serpentinite used as ornamental stones. SpringerLink(MetaPress), **Chin J. Geochem.** (2008)27: 140-149.

MELAMED, R. Implicações das interações físico-químicas no manejo de fertilizantes para sistemas de produção agrícola em solos tropicais. In:

LAPIDOLOUREIRO, F. E. V.; MELAMED, R.; FIGUEIREDO NETO, J. (Ed.). Fertilizantes: agroindústria e sustentabilidade. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2009. p. 139-147.

MELO, G. C. B. DE; CORTELETTI, R. C.; ZAIDAN, S. Aproveitamento do rejeito da rocha serpentinito. In.: ICTR 2004 - **Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável**. Anais Florianópolis: 2004

PÁDUA, Eduane José de. Rochagem como adubação complementar para culturas oleaginosas. Dissertação (mestrado) – **Universidade Federal de Lavras**, 2012.

PINTO, P. C. DE C.; YOSHIDA, M. I.; CARMIGNANO, O. R. Caracterização química da rocha serpentinito de Nova Lima/MG. In.: **33a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. Anais. Águas de Lindóia: SBQ, 2010.

QUEIROGA, N. C. M. DE *et al.* **Rochas e Minerais Industriais** - CETEM/2005 4. Amianto. p. 85–106, 2005. STEEL, K. M. *et al.* Conversion of CO₂ into mineral carbonates using a regenerable buffer to control solution pH. **Fuel**, v. 111, p. 40–47, 2013.

RAMOS, B. Z; TOLEDO, J. P. V. F; LIMA, J. M; SERAFIM, M. E; BASTOS, A. R. R; GUIMARÃES, P. T. G; COSCIONE, A. R. Doses de gesso em cafeeiro: influência nos teores de cálcio magnésio potássio e pH na solução de um Latossolo Vermelho Distrófico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 37, n. 4, p. 1018-1026, jul./ago. 2013.

RAYMUNDO, V; NEVES, M. A; CADOSO, M. S. N; BREGONCI, I. S; LIMA, J. S. S; FONSECA, A. B. Resíduos de serragem de mármore como corretivos da acidez do solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Campina Grande, v. 17, n. 1, p. 47-53. 2013.

SCHNEIDER, C. Utilização de crisotila modificada quimicamente como carga em polietileno de alta densidade. Tese (doutorado em química)- **Instituto de química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre, 2008.

SÉKULA, C. Características químicas do solo e produção de grandes culturas com rochagem e biofertilizantes. **Dissertação de mestrado, Universidade Estadual do Centro Oeste**, Guarapuava, Paraná, 2011.

SOUZA, F. N. S. *et al.* Potencial de rejeito mineral na produção de grãos. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM**, 1. 2010, Brasília. Anais. Planaltina: EMBRAPA Cerrados, 2010. p. 289-295.

TEIXEIRA, A. M. S. *et al.* Caracterização Da Rocha Serpentinite Para Aplicação Como Corretivo De Solos Ácidos.In.: **XXIII ENTMM**. Anais.Gramado: 2009.

THEODORO, S. et al. Mecanismos para disponibilização de nutrientes minerais a partir de processos biológicos. **Anais do I Congresso Brasileiro de Rochagem**, Capítulo 19, Embrapa, 2009.

VIEIRA, Kely Regina Maximo. Estudo da reação de dissolução de serpentinitos brasileiros para uso em processo de captura de carbono. Dissertação (Mestrado) – **Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá**, 2016.

WAGNER, E. et al. Pre-Hispanic Workshop of Serpentinite Artifacts, Venezuelan Andes, And Possible Raw Material Source. **Science**, Vol 175, (1972) 888-890.

CAPÍTULO 2

Estudo da modificação estrutural da rocha serpentinito após ataque de diferentes ácidos

RESUMO

Neste trabalho, o objetivo inicial foi avaliar as modificações estruturais sofridas pela rocha serpentinito ao ser atacada por diferentes ácidos (ácido sulfúrico e ácido fosfórico) e sob diferentes condições, para posterior estudo como fertilizante e uso em áreas de revegetação. Em um primeiro estudo foi realizado um ataque sulfúrico com duas amostras de serpentinito: serpentinito alto (SA) com 36% e serpentinito baixo (SB) com 26% de MgO. As amostras foram sulfatadas em diferentes concentrações (5, 25, 50, 75 e 100%) e o material obtido caracterizado por absorção atômica, fluorescência de raios X, difração de raios X, MEV, além de ter sido estudada a liberação de calor das amostras durante o processo de sulfatação. Foi possível observar, através do DRX, que o ataque ácido aparentemente colapsa a estrutura da rocha, mostrando que as fases dos três polimorfos característicos do serpentinito (lizardita, crisotila e antigorita) deixam de ser evidentes a partir do ataque com 50% de ácido nas duas amostras de serpentinito (SA 50 e SB 50). As análises por FRX mostraram que, à medida que os ataques com ácidos mais concentrados os teores dos elementos que compõem a rocha – como magnésio, silício, ferro e alumínio – sofreram uma diminuição devido à lixiviação para a solução. Em um segundo estudo, as amostras de SA e SB foram sulfatadas em reações com ataques a diferentes teores de óxido de magnésio presente nas amostras (15, 25, 50 e 100%) e deixadas em repouso por 24 horas. Após esse período, o material foi lavado com água destilada e ambos caracterizados. Resultados de DRX mostraram o colapso da estrutura da rocha para o ataque mais extremo (TASA 100), no qual a sulfatação foi calculado para atacar 100% de MgO da estrutura. A lixiviação do magnésio para a fase aquosa foi mais eficiente para as amostras TASA 100 e TASB 100, das quais se conseguiu extrair 67,07 e 58,42% de magnésio, respectivamente. Uma terceira modificação química foi proposta usando mistura de ácido sulfúrico e ácido fosfórico em diferentes porcentagens,

para reagir com 100% do MgO presente na estrutura do serpentinito. Os ataques foram realizados inicialmente com ácido sulfúrico (25, 50 e 75%) por 24 horas, seguido da adição do ácido fosfórico (75, 50 e 25%), mantido por mais 24 horas. Concluiu-se por DRX, FRX e AA que as amostras atacadas com maior porcentagem de ácido sulfúrico na mistura conseguiram lixiviar um maior teor de elementos. A reação usando a solução de ácido fosfórico em diferentes temperaturas (40, 60, 80 e 100°C) também foi avaliada, sendo que, de tais análises, concluiu-se que a temperatura não influenciou de forma significativa os teores dos elementos lixiviados. No entanto, o aumento da temperatura leva a um aumento de fósforo na estrutura. Através da análise dos resultados, foi possível concluir que a maior eficiência de magnésio extraído (82,9%) foi observada para o ataque usando a mistura de ácido sulfúrico (75%) com ácido fosfórico (25%), seguida pelo ataque sulfúrico, de modo a reagir com 100% de MgO, com extração de 67,07% do elemento. Esse resultado possivelmente ocorreu devido à condição de tempo aplicada na reação, uma vez que enquanto a amostra atacada com a mistura reagiu por 48 horas, a amostra somente sulfatada reagiu por 24 horas. Através das modificações químicas realizadas, notou-se uma maior eficiência do ácido sulfúrico ao ataque à estrutura do serpentinito em relação ao ácido fosfórico, quando submetidas às mesmas condições de tempo de reação.

2.1 INTRODUÇÃO

O estudo da modificação química do serpentinito por meio de ataque ácido é relatado na literatura, tendo como objetivo principal a aplicação na carbonatação mineral. LACKNER et al. (1995), como exemplo, propuseram o uso de HCl para a extração de Ca ou Mg a partir de uma matriz de silicato, no qual eles avaliaram os processos diretos e indiretos de carbonatação mineral. BUTT et al. (1998) demonstraram a possibilidade de extrair hidróxido de magnésio a partir do serpentinito, utilizando um tratamento térmico pressurizado para formar carbonatos estáveis. No desenvolvimento do processo, o Mg foi extraído primeiro por dissolução do mineral com HCl e, em seguida, precipitado a partir da solução obtida e carbonatado.

Outros estudos continuaram sendo realizados de modo a extrair principalmente o magnésio da estrutura do serpentinito por meio de dissolução ácida. MAROTO-VALER et al. (2005) e FAN (2004) utilizaram um serpentinito proveniente da Pensilvânia. No primeiro estudo, Maroto e seus colaboradores utilizaram diversos reagentes como H₂SO₄, HCl, HNO₃, H₃PO₄, NaOH e CH₃COOH no processo de dissolução. Durante os experimentos foram aplicadas diferentes condições de tratamento, como a variação da temperatura, considerando temperaturas de 25, 50 e 90°C para os tempos de reação de 24, 8 e 4 h, respectivamente. Os experimentos realizados em temperatura ambiente (25°C), com tempo de reação de 24 h e utilizando-se H₂SO₄ foram os que obtiveram a maior extração de Mg.

Já no segundo estudo utilizando o serpentinito proveniente da Pensilvânia, os autores utilizaram o ácido clorídrico 1M, com as amostras de serpentinito com granulometria média de 75 µm. Foi utilizada a temperatura de 70 °C e tempo de reação de 5 h, obtendo-se uma extração de aproximadamente 40 % do Mg contido no serpentinito. A fim de investigar diferentes solventes de modo a se obter uma máxima extração de magnésio do serpentinito.

TEIR et al. (2007) realizaram estudos com o serpentinito proveniente da Finlândia. Foram avaliados o efeito da temperatura, o tamanho da partícula de serpentinito, a concentração do ácido que variou de 1-4 M e o tempo de reação na extração Mg, Fe e Si a partir do serpentinito. Os ensaios mostraram que todos

os ácidos testados foram capazes de extrair quantidades significativas de Mg (3-26%) e Fe (2-16%) a partir do serpentinito em 1 h de reação. Em temperatura ambiente, o ácido sulfúrico se mostrou mais eficiente na extração do magnésio, seguido por HCl, HNO₃, HCOOH e CH₃COOH.

Já RASCHAMAN et al. (2013) realizaram estudos com serpentinito com o objetivo de comparar como o processo de calcinação influenciaria o comportamento de dissolução do magnésio em soluções de ácido clorídrico, ácido acético e cloreto de amônio. Eles concluíram que a taxa de dissolução inicial de magnésio da serpentinita calcinada foi até 30, 125 e 165 vezes maior em comparação com a serpentinita não-calcinada em soluções de ácido clorídrico, ácido acético e cloreto de amônio sob mesmas condições.

FEDOROCKOVÁ et al. (2014) realizaram estudos envolvendo serpentinito lixiviado com ácido clorídrico, avaliando o efeito da natureza do agente precipitante (HCl, CO₂ e (NH₄)₂CO₃) na área superficial dos pós de sílica resultantes sintetizados a partir da serpentinita lixiviada.

A escolha do ácido sulfúrico para o presente estudo se deve aos resultados promissores relatados na literatura e pela disponibilidade em adquiri-lo, uma vez que é proveniente da empresa Anglo Gold como forma de doação à empresa Pedras Congonhas LTDA. O ácido fosfórico foi selecionado devido à importância do fósforo como nutriente na agricultura, com a intenção de que a lixiviação dos elementos levassem à incorporação do fósforo proveniente do serpentinito para ser aplicado em estudos na área agrícola.

2.2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras da rocha serpentinito analisadas neste trabalho foram cedidas pela empresa Pedras Congonhas Extração Arte e Indústria Ltda, cuja extração foi realizada na cava da rocha localizada na cidade de Nova Lima, Minas Gerais.



Figura 5 – Imagem da Cava da rocha serpentinito da empresa Pedras Congonhas Ltda.

Para o presente estudo foram utilizadas duas amostras de serpentinito, contendo diferentes teores de MgO: (i) serpentinito de baixo teor de MgO (SB), com aproximadamente 26% de MgO; e (ii) serpentinito de alto teor (SA), com cerca de 36% de MgO.

2.2.1 Modificação Química 1: Estudos iniciais de sulfatação da rocha serpentinito

A sulfatação do serpentinito foi realizada com o objetivo de analisar as possíveis alterações estruturais da rocha, além do estudo da lixiviação dos elementos presentes na mesma para estudos da aplicação na agricultura.

Para a sulfatação do serpentinito foram realizadas sequencialmente as etapas de ataque à rocha com ácido sulfúrico concentrado (98%), centrifugação, filtração a vácuo e posterior secagem em estufa do material sólido obtido. O ácido sulfúrico concentrado foi cedido pela empresa Anglo Gold Ashanti Brasil,

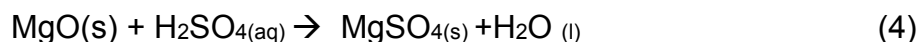
produzido na Planta Metalúrgica do Queiroz, em Nova Lima, Minas Gerais. A concentração do ácido foi determinada no laboratório de Química da Universidade Federal de Viçosa – *Campus Florestal* por meio de titulação, sendo que o valor encontrado foi de 98%.

Foram realizados tratamentos com solução de ácido sulfúrico nas concentrações de 5, 25, 50, 75 e 100% v/v. Para cada tratamento foram pesados 50,0g de amostra de serpentinito e adicionados 100,00 mL de solução de ácido sulfúrico na devida concentração. O sistema foi agitado magneticamente por uma hora e registrado o pH final da mistura obtida. Em seguida, as amostras foram submetidas a 10 minutos de centrifugação a 3500 rpm e a parte sólida separada e levada para a secagem em estufa a 60°C, por 24 horas. Já a parte aquosa das amostras foi filtrada a vácuo e levada para análise. As amostras SA e SB após tratamento com 75 e 100% de ácido foram diluídas antes da filtração.

As amostras foram identificadas de acordo com a concentração de solução de ácido sulfúrico que foram atacadas. A amostra SA 5 foi atacada com uma solução de ácido sulfúrico a 5%, a amostra SA 25 reagiu com uma solução de ácido sulfúrico de 25%, e assim respectivamente para SA 50, SA 75 e SA 100. Para as amostras de serpentinito baixo as siglas seguem a mesma lógica, alterando para SB.

2.2.2 Modificação Química 2: Sulfatação para ataque do MgO

Em um segundo estudo foi realizada a sulfatação para o ataque estequiométrico de diferentes teores do MgO presente na amostra (15, 25, 50 e 100%). A equação química do óxido de magnésio presente na rocha com ácido sulfúrico pode ser descrita conforme a equação 4 (Eq (4)):



Foram pesados 50,0g de amostra do serpentinito para cada ataque ácido. Em seguida, cada amostra foi umidificada com 10,0 mL de água destilada. O volume de ácido sulfúrico adicionado em cada amostra foi calculado a partir das considerações estequiométricas de ataque das diferentes porcentagens de óxido

de magnésio da amostra. Os cálculos para a determinação do volume de ácido sulfúrico adicionado estão descritos no Apêndice. Para o ataque de 15% de MgO utilizou-se 3,6 mL de ácido sulfúrico, 6,0 mL de ácido para o ataque de 25% de MgO, 12,00 mL e 24,00 mL de ácido sulfúrico para o ataque de 50 e 100% de MgO, respectivamente. A mistura foi macerada permanecendo em repouso por 24 horas. Após 24 horas de reação, cada amostra foi lavada com 1L de água destilada para a análise em absorção atômica dos nutrientes lixiviados, seguida de filtração a vácuo. A parte sólida foi então submetida à secagem em estufa por 24 horas a 60°C e, posteriormente, seu tamanho foi reduzido, usando gral e pistilo.

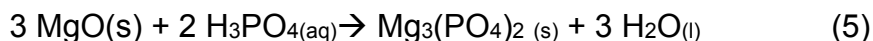
As amostras deste estudo foram identificadas de acordo com o teor de óxido de magnésio que foi teoricamente atacada com ácido sulfúrico. Como exemplo, TASA 15 (tratamento ácido do serpentinito alto, de modo a reagir com 15% de MgO presente na amostra). Com as amostras de serpentinito baixo (SB), as amostras foram identificadas de forma similar às amostras de SA, exemplo a amostra TASB 25, na qual 25% do MgO foi atacada com ácido sulfúrico.

2.2.3 Modificação Química 3: Ataque do serpentinito com ácido fosfórico

Nessa etapa do experimento buscou-se avaliar como a rocha se comporta ao ataque usando ácido fosfórico, uma vez que fosfatos despertam grande interesse na agricultura. Foram realizados ataques do serpentinito alto (SA) utilizando o ácido fosfórico¹ e uma mistura de ácido fosfórico e ácido sulfúrico, além de ser estudado o efeito da temperatura no ataque.

2.2.3.1 Ataque com a mistura de ácido sulfúrico e ácido fosfórico

Misturas de ácido sulfúrico e ácido fosfórico em diferentes proporções foram utilizadas nesse estudo (25, 50 e 75%, respectivamente) de forma a consumir pela estequiometria todo o MgO presente na rocha. Os cálculos para determinar a quantidade de cada ácido adicionado neste teste é apresentado no Apêndices. A equação entre o óxido de magnésio presente na rocha e o ácido fosfórico está descrita na equação 5 (Eq. (5)).



O primeiro ataque foi feito usando somente o ácido fosfórico. Nesse tratamento pesou-se 50,0 g de serpentinito, adicionou-se 10,0 mL de água destilada e, em seguida, foi adicionado 9,0 mL de ácido fosfórico. A mistura foi macerada em gral e pistilo, sendo transferida para um béquer, no qual permaneceu em repouso por 24 horas. O material obtido foi lavado com 1 L de água destilada, sendo realizada filtração a vácuo para separar a fase aquosa, que foi submetida à análise de absorção atômica enquanto a parte sólida foi seca em estufa por 24 horas a 60 °C, tendo seu tamanho reduzido a pó após a secagem para posteriores análises de caracterização.

Nos tratamentos utilizando a mistura de ácidos, inicialmente, pesou-se 50,0g de amostra e adicionou-se 10,0 mL de água destilada. Em seguida, o ácido sulfúrico foi adicionado, o material foi macerado e a reação se procedeu por 24 horas. Após esse período, o ácido fosfórico na devida proporção foi adicionado e o material deixado em repouso por mais 24 horas. O material obtido pelo ataque ácido foi lavado com 1L de água destilada, levado à secagem em estufa por 24 horas, a 60 °C, seu tamanho foi reduzido após a secagem.

As siglas usadas correspondem ao ataque por meio do qual a amostra foi submetida. A amostra TASA 100 foi atacada somente com ácido sulfúrico, TASA 100 P atacada com ácido fosfórico de modo a reagir com 100% de MgO da amostra. A sigla TASA 50P50S corresponde a uma mistura, em que 50% do MgO é atacado por ácido fosfórico (50P) e 50% do MgO atacado com ácido sulfúrico (50S). Os valores relacionam com a porcentagem de cada ácido usado. Os volumes dos ácidos adicionados em cada amostra são apresentados na tabela 2.

Tabela 2 – Volumes de ácido sulfúrico e ácido fosfórico adicionados nas amostras de serpentinito alto.

AMOSTRA	V _{H₃PO₄} (mL)	V _{H₂SO₄} (mL)
<i>TASA 100</i>	---	23,80
<i>TASA 100 P</i>	9,0	---
<i>TASA 50P50S</i>	4,5	12,0
<i>TASA 25P75S</i>	2,2	18,0
<i>TASA 75P25S</i>	6,5	6,0

2.2.3.2 Efeito da temperatura no ataque com ácido fosfórico

Neste estudo, foram realizados ataques com ácido fosfórico em quatro diferentes temperaturas: 40, 60, 80 e 100 °C, para o consumo estequiométrico de todo o MgO presente na amostra. O controle da temperatura foi realizado em banho maria, da marca Novatecnica, modelo NT 248. Em todos os tratamentos pesou-se 50,0g de serpentinito, adicionou-se 10,0 mL de água destilada e, em seguida, o ácido fosfórico (9,0 mL). O sistema foi deixado em banho maria por 1 hora sem agitação. Após o tratamento térmico, as amostras foram deixadas em repouso em temperatura ambiente por 24 horas, para a continuidade da reação entre o serpentinito e o ácido fosfórico. As amostras foram então lavadas com 1 L de água destilada, filtradas a vácuo e a parte sólida seca em estufa por 24 horas a 60°C.

2.2.4 Caracterizações do serpentinito

As amostras de serpentinito obtidas através dos diferentes ataques ácidos foram submetidas à caracterizações, conforme descrito a seguir.

2.2.4.1 Absorção atômica

Os resultados da absorção atômica das fases aquosas obtidas nos tratamentos foram realizados no Espectrômetro Varian Modelo AA740 FS, com os resultados estabelecidos em $\mu\text{g/mL}$. Essa análise foi realizada no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

2.2.4.2 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos no aparelho SHIMADZU, modelo XRD-7000 X-RAY DIFFRACTOMETER munido de um tubo de cobre. As análises foram realizadas sob corrente de 30,0 (mA), tensão de 30,0 (KV), com velocidade de 4° min^{-1} . As análises foram realizadas no Departamento de Química da UFMG.

2.2.4.3 Fluorescência de Raios X (FRX)

Para avaliação da composição química das amostras foi realizada a fluorescência de raios X, no equipamento da marca RigakuSimultix X Ray Spectrometer, usando-se pastilhas fundidas. As análises foram realizadas na empresa Pedras Congonhas Ltda.

2.2.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram feitas no equipamento Varredura FEG - Quanta 200 FEI, realizadas no Centro de Microscopia da UFMG. As amostras foram preparadas sobre uma fita de carbono, em seguida, foram submetidas ao processo de metalização. Nesse processo, as amostras foram colocadas em uma câmara com pressão em torno de 0,1 a 0,05 mbar, onde o alvo metálico foi bombardeado com gás inerte. O procedimento de metalização das amostras é realizado, pois amostras isolantes tendem a acumular a carga elétrica do feixe primário, gerando artefatos na imagem. As imagens foram obtidas sob tensão de aceleração de 5.0 kV.

2.2.4.5 Liberação do Calor da Reação das Amostras

A fim de estimar o calor envolvido nas reações entre o serpentinito alto com o ácido sulfúrico, nos estudos iniciais de sulfatação, realizou-se o experimento utilizando um calorímetro, avaliando a variação da temperatura da reação até que permanecesse constante. A reação foi feita em uma garrafa térmica, na qual adicionaram-se 50,0g de serpentinito, seguida da solução ácida na devida concentração. O sistema foi fechado usando uma tampa de isopor acoplada com um termômetro. O tempo de medida foi realizado até quando a temperatura do sistema se mantivesse constante.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram realizados estudos para analisar as características da rocha serpentinito *in natura*, seu comportamento após ataque com ácidos (ácido sulfúrico e ácido fosfórico) em diferentes concentrações e o efeito da alteração da temperatura na rocha após ataque com ácido fosfórico. Foram empregadas análises de Difração de Raios X (DRX) para o estudo da estrutura cristalina da rocha; análise de Fluorescência de Raios X (FRX) para a composição do serpentinito; Absorção Atômica (AA) para observar a composição dos elementos presentes na lixiviação após o ataque ácido da rocha; e, por fim, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada para investigar as alterações morfológicas após os tratamentos. Os resultados encontrados serão descritos a seguir.

2.3.1 Caracterizações da Rocha Serpentinito

2.3.1.1 Caracterização por Difração de Raios X (DRX)

A Figura 6 mostra os Difratomogramas de raios X da rocha serpentinito *in natura*, SA e SB.

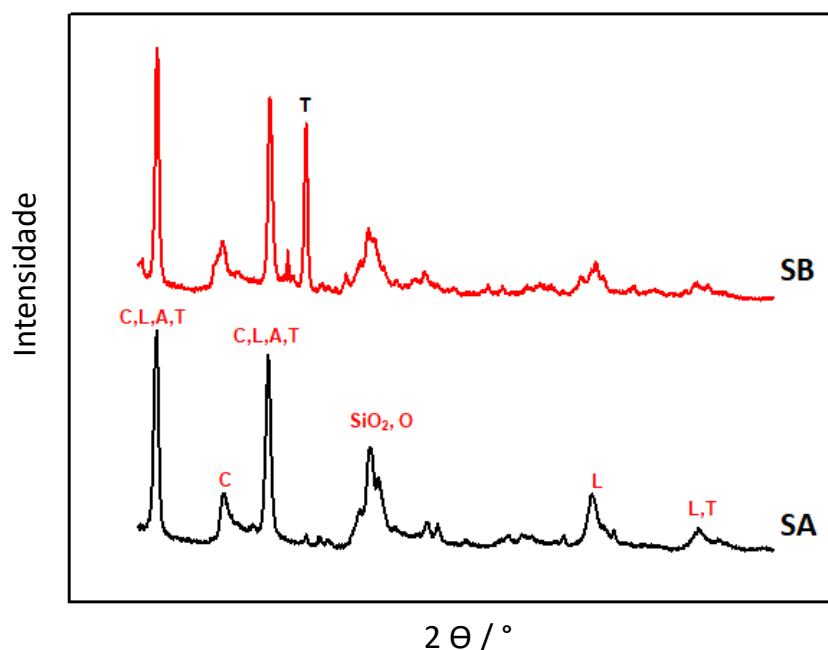


Figura 6 – Difratomogramas de raios X das amostras de serpentinito *in natura*.

Tabela 3 – Identificação da composição mineral das amostras de serpentinito.

Composição Mineral	Fórmula
C: Crisotila	$(Mg_3Si_2O_5(OH)_4)$
L: Lizardita	$(Mg_3Si_2O_5(OH)_4)$
A: Antigorita	$(Mg_3Si_2O_5(OH)_4)$
T: Talco	$(Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2)$
SiO ₂ : Óxido de silício	SiO ₂
O: Olivinas	$((Mg,Fe)_2(SiO_4))$

Por meio dos difratogramas é possível observar a composição mineralógica do serpentinito, sendo uma rocha com a presença de diferentes minerais. A rocha pertence à classe dos minerais filossilicatos hidratados, do grupo das serpentinas, com a principal fórmula $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$. Na amostra SA, em sua estrutura cristalina, verifica-se a presença dos três polimorfos, lizardita, antigorita e crisotila, que também foram observados na amostra SB.

Observa-se a presença do óxido de silício em ambas as amostras e do óxido de magnésio na amostra SA. A presença desses óxidos é compreendida, uma vez que o serpentinito é uma rocha metamórfica ultrabásica, com composição de óxido de magnésio, silício e cálcio (TEIXEIRA, 2010).

De acordo com DEMICHELLIS et al. (2016), a presença da fase talco no serpentinito se deve ao processo de formação da rocha, no qual a serpentinização é derivado da hidratação de piroxenos (ortopedroxenos), em baixa temperatura e pressão e com alta atividade de sílica, formando estruturas mais complexas. O difratograma mostra a presença de talco em ambas as amostras.

O grupo de minerais olivina é observado na amostra de serpentinito com alto e baixo teor de MgO. As olivinas pertencem a um grupo de minerais (nesossilicatos), com constituição de silicato de magnésio e ferro, no qual têm-se a fosterita (Mg_2SiO_4) e a faialite (Fe_2SiO_4).

2.3.1.2 Caracterização por Fluorescência de Raios X (FRX)

A presença dos óxidos nas amostras de serpentinito pode ser verificada por meio da análise de fluorescência de raios X. Na figura a seguir são apresentados os teores de óxidos presentes na rocha.

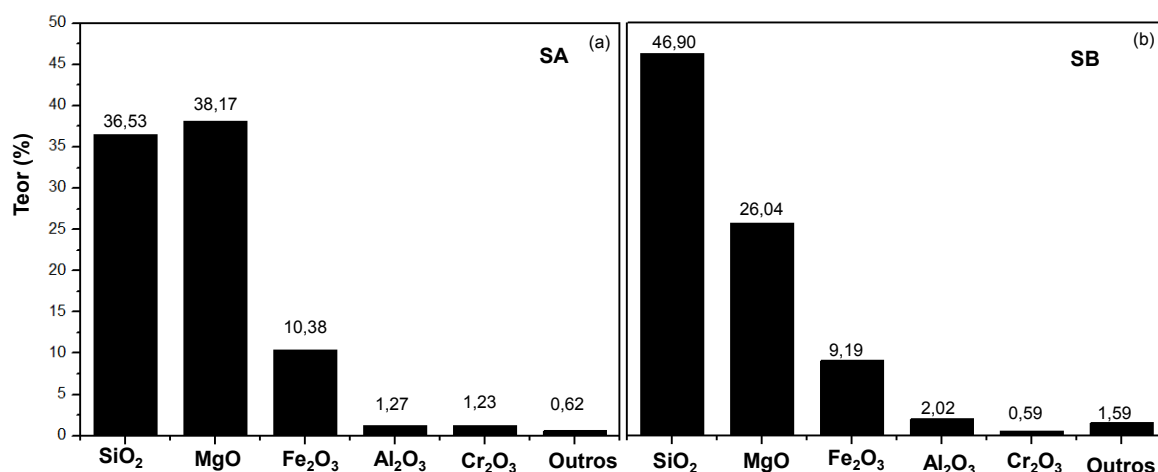


Figura 7 – Identificação e quantificação dos óxidos presentes nas amostras (a) serpentinito alto *in natura* (b) serpentinito baixo *in natura*.

As amostras de serpentinito, tanto com alto teor (SA) quanto com baixo teor, (SB) apresentam teores elevados de óxido de magnésio e óxido de silício. A amostra SA possui aproximadamente 38% de MgO, enquanto a amostra de SB possui um teor menor do óxido de magnésio, aproximadamente 26%. Já o teor de óxido de silício é maior (46,90%) na amostra SB em relação a amostra SA (36,53%). Aproximadamente 10% da composição das amostras é de óxido de ferro. Já a presença de óxido de alumínio e de óxido de cromo na rocha não é expressivo, variando de 0,59% de óxido de cromo na amostra SB e 1,23 % na amostra SA, e 2,02 e 1,27% de óxido de alumínio para as amostras SB e SA, respectivamente. Os outros óxidos presentes na figura representam a soma dos teores de óxido de cálcio, níquel, manganês, titânio, fósforo e cobalto, os quais apresentaram teores pouco significativos, variando de 0,01 a 0,20 no geral. Na tabela a seguir (Tabela 4) está descrito detalhadamente os teores de todos os óxidos identificados por meio da FRX para as amostras de SA e SB.

Tabela 4 – Identificação e quantificação dos óxidos presentes nas amostras SA e SB.

Óxidos Identificados	Teores (%)	
	SA	SB
SiO ₂	36,53	46,90
MgO	38,17	26,04
Fe ₂ O ₃	10,38	9,19
Al ₂ O ₃	1,27	2,02
Cr ₂ O ₃	1,23	0,59
CaO	0,23	1,28
NiO	0,20	0,11
MnO	0,13	0,12
TiO ₂	0,03	0,05
P ₂ O ₅	0,02	0,02
Co ₂ O ₃	0,01	0,01

A presença de alumínio (Al³⁺), cromo (Cr³⁺) e ferro (Fe³⁺) na estrutura do serpentinito, de acordo com WICKS et al. (1975), se deve à grande afinidade da lizardita pela substituição catiônica de elementos trivalentes na folha tetraédrica de Si⁴⁺, ocorrendo a formação de estruturas ordenadas e planas. Segundo os autores, a substituição pode ocorrer também na antigorita e talco, sendo que na antigorita a substituição trivalente é limitada devido à curvatura necessária para produzir folhas octaédricas, que são maiores do que as folhas tetraédricas.

2.3.1.3 Caracterização do Serpentinito por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Sabe-se que o Serpentinito é um filossilicato, com a sua estrutura cristalina em camadas tetraédricas e octaédricas, nas quais uma folha octaédrica de óxido de magnésio é anexada a uma folha tetraédrica de sílica composta de anéis di-trigonais formados por unidades de tetraédricas de SiO₄ (DEMICHELIS et al. 2016). As imagens das amostras SA e SB obtidas por MEV são apresentadas na figura 8. Analisando as imagens é possível observar que as

partículas se apresentam de forma irregular em forma de folhas, como o esperado.

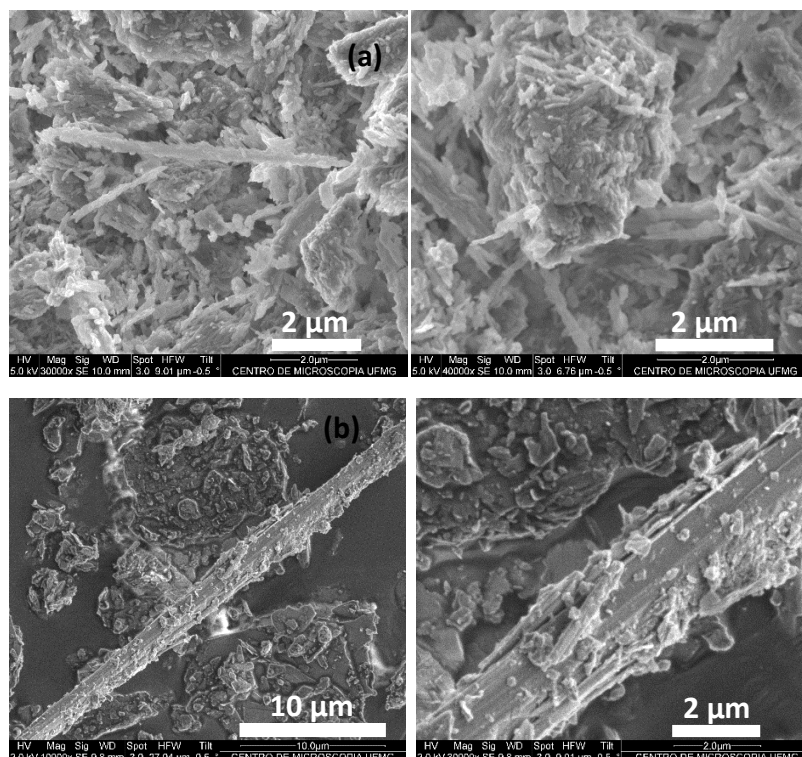


Figura 8 – Imagens obtidas por MEV das amostras (a) serpentinito alto *in natura* (b) serpentinito baixo *in natura*.

2.3.2 Estudos iniciais de sulfatação da rocha serpentinito

A sulfatação do serpentinito foi realizada com o objetivo de analisar as possíveis alterações estruturais da rocha, além do estudo da lixiviação dos elementos presentes na mesma para posterior possibilidade de aplicação do material obtido na agricultura como fertilizante.

As amostras foram identificadas de acordo com a concentração de solução de ácido sulfúrico que foram atacadas. A amostra SA 5 foi atacada com uma solução de ácido sulfúrico a 5%, a amostra SA 25 reagiu com uma solução de ácido sulfúrico de 25%, assim as amostras SA 50, SA 75 e SA 100 foram atacadas com as respectivas soluções de ácido sulfúrico de concentração 50, 75 e 100%.

Pela estequiometria da reação de sulfatação foi possível determinar teoricamente a quantidade de MgO que reagiria com as diferentes concentrações de solução de ácido sulfúrico. Assim, após ataque com solução de 5% de ácido sulfúrico, a quantidade estimada de MgO atacado durante a

reação com SA foi de aproximadamente 21% e para SB foi de 29%. Nas demais amostras as soluções de ácido sulfúrico preparadas conseguiriam atacar teoricamente 100% do óxido de magnésio.

As amostras SA atacadas tiveram seu pH determinado após o ataque. Os valores encontrados foram SA 5 (pH=0,24), SA 25 (pH=-1,20) e para as amostras SA 50, SA 75 SA 100 os valores de pH foram -0,86, -2,96 e -2,96, respectivamente.

2.3.2.1 Caracterização por Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas com as fases identificadas das amostras que foram submetidas ao ataque inicial com ácido sulfúrico se encontram apresentados na figura 9.

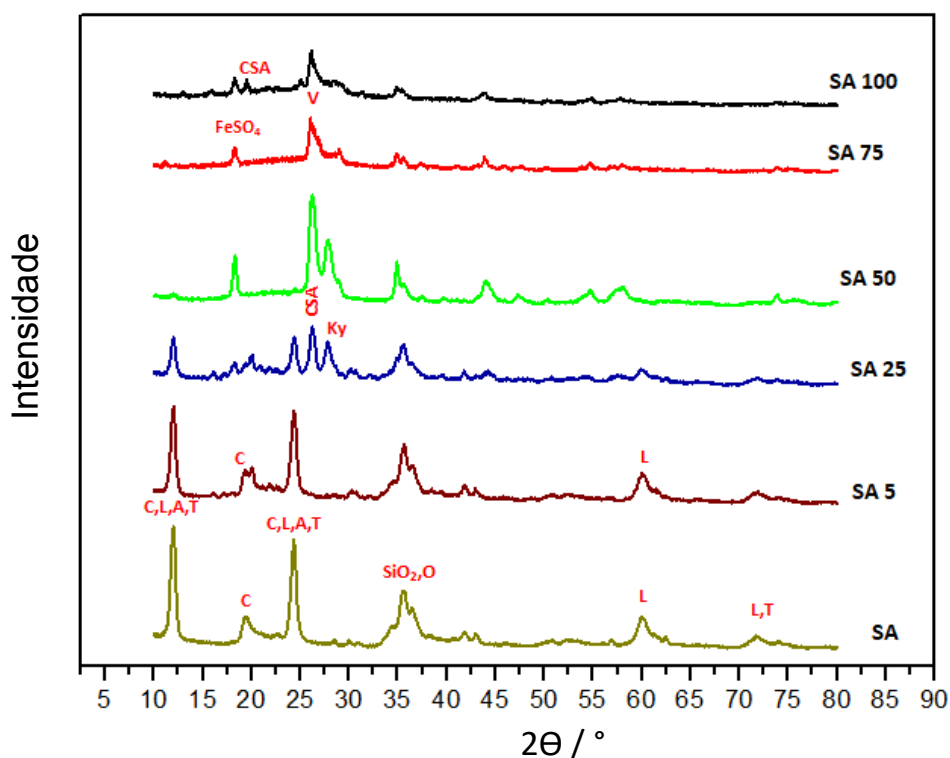


Figura 9 – Difratogramas de raios X das amostras SA atacadas com ácido sulfúrico em diferentes concentrações.

A identificação da composição mineral do serpentinito estudado se encontra descrito na tabela a seguir:

Tabela 5 – Identificação da composição mineral das amostras SA estudadas.

Composição Mineral	Fórmula
C: Crisotila	$(Mg_3Si_2O_5(OH)_4)$
L: Lizardita	$(Mg_3Si_2O_5(OH)_4)$
FeSO₄: Sulfato de ferro	$FeSO_4$
T: Talco	$(Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2)$
CSA: Silicato de alumínio e cálcio	$Al_6Ca_2Si_9O_{30} \cdot 8H_2O$
V: Voltaite	$K_2Fe^{2+}_5Fe^{3+}_3Al(SO_4)_{12} \cdot 18H_2O$
Ky: Silicato de alumínio	$(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$
SiO₂: Óxido de silício	SiO_2
O: Olivinas	$((Mg,Fe)_2(SiO_4))$

Nos difratogramas observam-se que as fases da lizardita, crisotila e antigorita estão presentes nas amostras SA 5 e SA 25. O ataque ácido aparentemente colapsa a estrutura da rocha serpentinito, mostrando que as fases dos três polimorfos (lizardita, crisotila e antigorita) deixam de ser evidentes a partir da amostra SA 50.

A amostra da rocha serpentinito é composta por diversos minerais. Nota-se que ao ser submetido a sulfatação os silicatos de elementos com menores teores em concentração na rocha são evidenciados, como o silicato de alumínio, silicato de ferro, silicato de cálcio.

O conjunto dos difratogramas de raios X das amostras SB após ataque ácido é apresentado a seguir (Fig. 10).

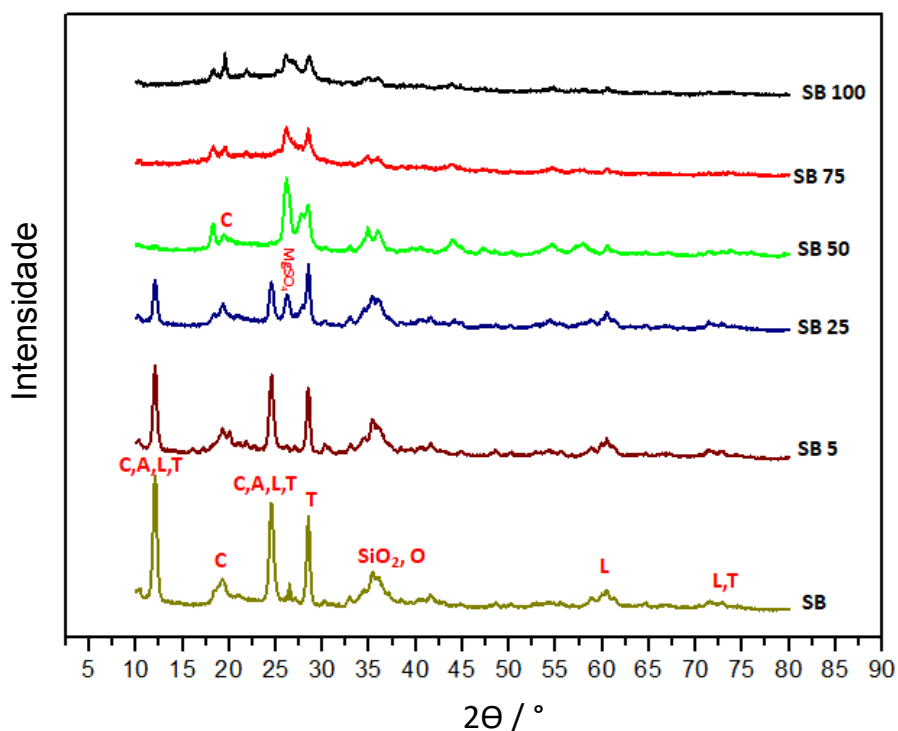


Figura 10 – Difratogramas de raios X das amostras SB atacadas com ácido sulfúrico em diferentes concentrações.

As fases cristalinas identificadas nos difratogramas das amostras SB após ataque com o ácido sulfúrico são apresentadas na tabela 6.

Tabela 6 – Identificação da composição mineral das amostras SB estudadas.

Composição Mineral	Fórmula
C: Crisotila	$(Mg_3Si_2O_5(OH)_4)$
L: Lizardita	$(Mg_3Si_2O_5(OH)_4)$
A: Antigorita	$(Mg_3Si_2O_5(OH)_4)$
T: Talco	$(Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2)$
MgSO₄: Sulfato de magnésio	$MgSO_4$
O: Olivinas	$((Mg,Fe)_2(SiO_4))$
SiO₂: Óxido de silício	SiO_2

Os difratogramas das amostras SB mostraram comportamentos semelhantes ao observado para as amostras SA. Os polimorfos antigorita, crisotila e lizardita estão presentes nas amostras SB 5 e SB 25. Nas demais amostras, os picos referentes a essas fases cristalinas não aparecem, mostrando assim o colapso da estrutura do serpentinito após sulfatação.

Na composição mineralógica do SB é observada a presença do mineral talco. Sendo que os picos referentes a esse mineral diminuem à medida que o ataque com solução de ácido sulfúrico se torna mais concentrado. A presença do talco mesmo após o ataque sulfúrico revela a complexidade mineralógica da rocha, no qual a extração do magnésio proveniente do talco é baixa, conforme foi apresentado também em pesquisa realizada por GRETTA et al. (2017).

Observa-se que na amostra SB 25 ocorreu a formação de sulfato de magnésio. Possivelmente o excesso de ácido provocou o lixiviamento do magnésio e posterior precipitação desse elemento na forma de sulfato.

2.3.2.2 Caracterização por Fluorescência de Raios X (FRX)

A avaliação da composição química das amostras sulfatadas foi realizada por Fluorescência de Raios X, uma vez que, por meio dessa caracterização, é possível identificar o teor dos óxidos que permaneceram na estrutura da rocha após a reação. No gráfico a seguir (Fig.11) são apresentados os teores dos principais elementos identificados em mg/g presente na rocha das amostras SA à SA 75 em relação a amostra de serpentinito *in natura*. Não foi possível a realização da análise na amostra SA 100, pois esta apresentava-se altamente ácida, atacando o porta amostra do aparelho.

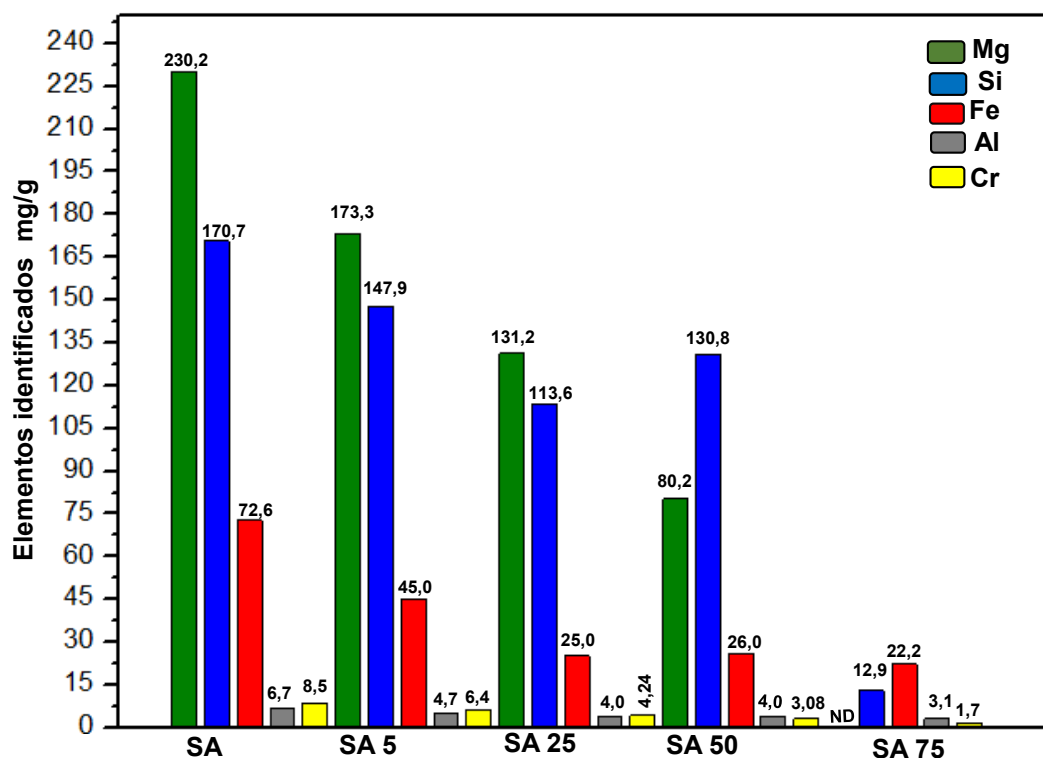


Figura 11 – Identificação e quantificação dos principais elementos nas amostras SA após ataque sulfúrico.

É esperado que ocorra uma diminuição nos teores dos elementos que compõe a rocha à medida que a reação seja feita com solução de ácido sulfúrico mais concentrado. Isso ocorre porque acredita-se que esses elementos estejam sendo lixiviados para a solução ácida.

Observa-se que o elemento silício nas amostras apresentadas acima é lixiviado após o ataque, uma vez que na amostra SA a quantidade presente é de 170,7 mg/g, e, à medida que os ataques se tornam mais extremos, a quantidade de silício presente em cada grama de serpentinito se torna menor quando comparado a amostra *in natura*. Na amostra SA 50 o teor de Si (130,8 mg/g) identificado na amostra é maior ao comparado na amostra SA 25 (113,6 mg/g) que não era esperado. Possivelmente, no decorrer da reação, o ácido sulfúrico não conseguiu reagir com a estrutura silicatada da amostra de forma mais eficiente em relação ao ataque SA 25.

O serpentinito utilizado neste estudo apresenta em sua composição óxidos de ferro que foram lixiviados. Ao analisar as amostras SA 25 e SA 50, o teor de ferro presente por grama de serpentinito se apresentou ligeiramente

maior na amostra SA 50. A eficiência da agitação no decorrer da reação pode ser um fator que levou a essa diferença.

A sulfatação se mostrou eficiente no que diz respeito à lixiviação do óxido de magnésio das amostras e de elementos como alumínio e cromo, uma vez que seus teores na amostra se tornaram menores à medida que o ataque se tornava mais extremo.

Na tabela a seguir (Tabela 7) estão descritos os teores (%) dos óxidos identificados e quantificados nas amostras de serpentinito alto *in natura* e após a reação com ácido sulfúrico. Óxidos como o óxido de titânio e óxido de cobalto não tiveram seus teores alterados mesmo após os ataques com ácido. Já o teor de óxido de fósforo na estrutura da rocha aumentou após os ataques.

Tabela 7 – Identificação e quantificação dos óxidos presentes nas amostras SA *in natura* e após sulfatação.

Óxidos Identificados	Teores (%)				
	SA	SA 5	SA 25	SA 50	SA 75
SiO ₂	36,53	31,65	24,31	27,97	2,77
MgO	38,17	28,72	21,75	13,30	ND
Fe ₂ O ₃	10,38	6,44	3,58	3,71	3,18
Al ₂ O ₃	1,27	0,88	0,76	0,75	0,59
Cr ₂ O ₃	1,23	0,93	0,62	0,45	0,25
CaO	0,23	0,18	0,15	0,12	0,01
NiO	0,20	0,18	0,14	0,11	0,07
MnO	0,13	0,09	0,05	0,03	0,01
TiO ₂	0,03	0,02	0,01	0,02	0,00
P ₂ O ₅	0,02	0,16	1,07	1,42	1,29
Co ₂ O ₃	0,01	ND	ND	ND	ND

*ND: Não detectado

Para as amostras de serpentinito baixo os resultados da FRX estão expressos na figura a seguir (Fig.12).

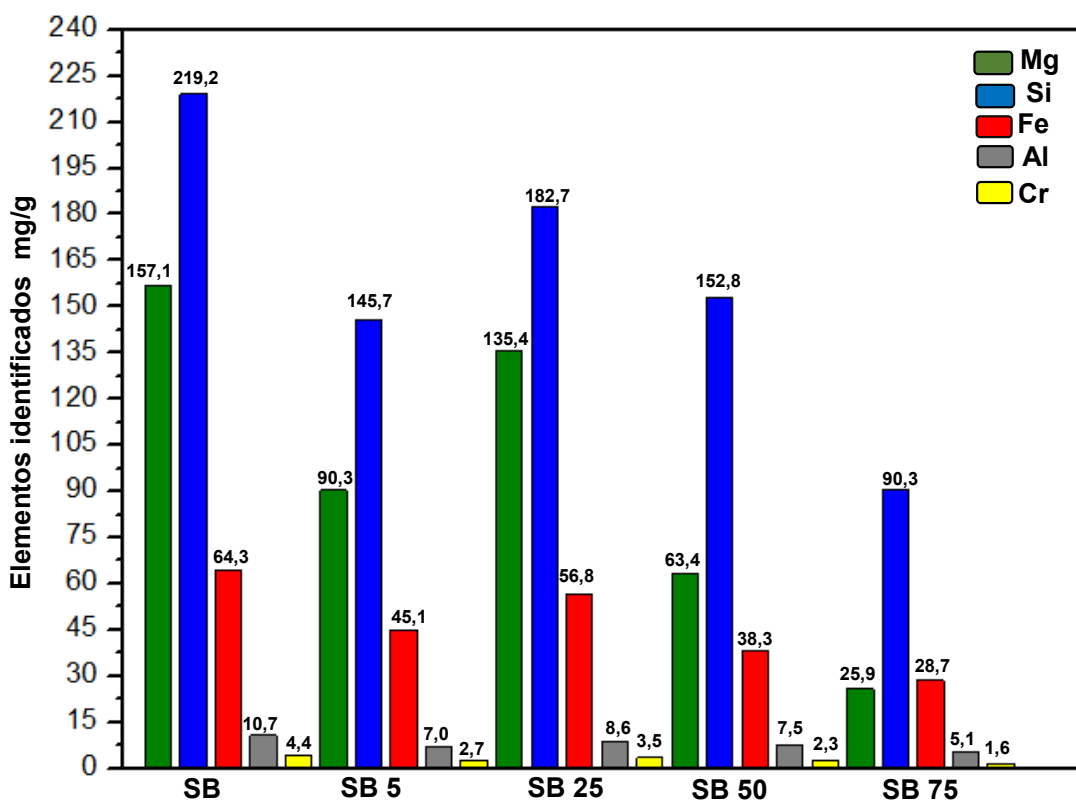


Figura 12 – Identificação e quantificação dos principais elementos nas amostras SB após ataque sulfúrico.

De acordo com GRETTA et al. (2017) amostras de serpentinito que apresentam altos teores de silício estão relacionada ao seu processo de formação que leva a uma composição mineralógica com a presença do mineral talco. Ao analisar o teor (%) de SiO_2 após a reação de sulfatação observou-se que o teor de SiO_2 variou de 46,90% na amostra *in natura* para um valor entre 44,28 a 21,90% nas amostras de SB 5 a SB 75. A figura 1.7 mostra a conversão desses valores para o teor de Si em mg/g. Como o ocorrido na amostra SA 100, não foi possível por meio da fluorescência determinar os teores dos óxidos presentes na amostra SB 100 devido ao excesso de ácido sulfúrico, que atacou o porta amostra.

Observa-se uma diminuição na quantidade do elemento magnésio conforme o ataque sulfúrico se torna mais concentrado. Os elementos alumínio e ferro, de acordo com a análise de fluorescência, foram liberados das estruturas da antigorita, do talco e lizardita, uma vez que seus teores diminuem da amostra SB 5 até a amostra SB 75. No caso do alumínio ocorreu uma exceção, em que

a amostra SB 25 apresentou um teor um pouco maior que as demais amostras atacadas com ácido.

Os elementos que apresentam quantidades pequenas na composição da rocha, como cromo, cálcio, níquel, manganês, conseguiram ser extraídos da estrutura do serpentinito conforme a descrição apresentada na tabela a seguir.

Tabela 8 – Identificação e quantificação dos óxidos presentes nas amostras SB *in natura* e após sulfatação.

Óxidos Identificados	Teores (%)				
	SB	SB 5	SB 25	SB 50	SB 75
SiO ₂	46,90	44,28	37,56	37,03	21,90
MgO	26,04	22,44	17,12	10,51	4,29
Fe ₂ O ₃	9,19	8,12	7,14	5,47	4,11
Al ₂ O ₃	2,02	1,62	1,29	1,41	0,97
Cr ₂ O ₃	0,59	0,51	0,43	0,33	0,23
CaO	1,28	1,13	0,97	0,74	0,42
NiO	0,11	0,10	0,09	0,07	0,05
MnO	0,12	0,10	0,08	0,06	0,03
TiO ₂	0,05	0,05	0,04	0,04	0,02
P ₂ O ₅	0,02	0,02	0,43	0,87	1,93
Co ₂ O ₃	0,01	0,01	0,01	0,00	ND

*ND: Não detectado

2.3.2.3 Caracterização por Espectroscopia de Absorção Atômica (AA)

Com o intuito de quantificar os elementos presentes na fase aquosa das amostras de serpentinito (SA e SB) que foram atacadas com ácido sulfúrico

realizou-se a caracterização por AA. Os resultados obtidos pela absorção atômica são expressos em $\mu\text{g/mL}$ e os resultados apresentados foram convertidos para mg/g do elemento lixiviado para cada grama de serpentinito.

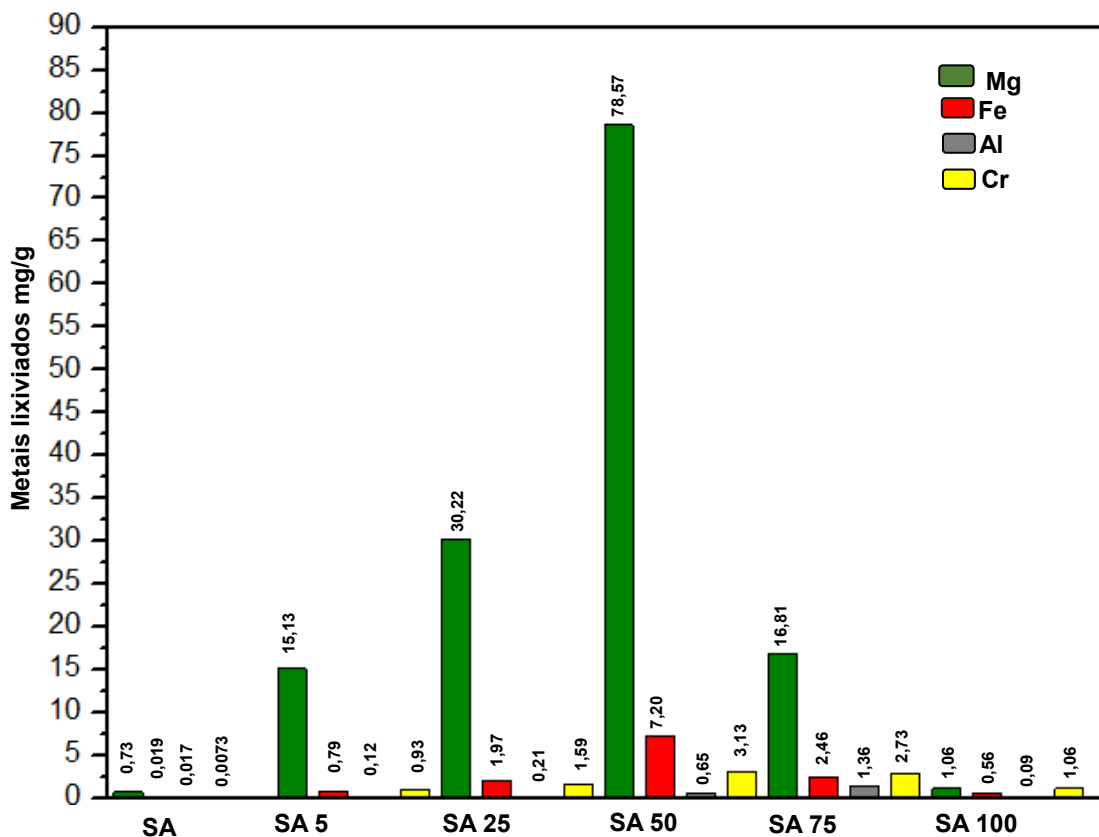


Figura 13 – Gráfico de teores dos principais elementos lixiviados das amostras de SA após reação com ácido sulfúrico.

Observou-se que ocorre um aumento da quantidade de extração de magnésio das amostras SA a SA 50, sendo que o tratamento que obteve maior teor de magnésio extraído foi a SA 50. As amostras SA 75 e SA 100 tiveram uma lixiviação baixa do magnésio.

A baixa extração de magnésio e também dos outros elementos na amostra *in natura* se deve a baixa solubilidade da rocha em água, dificultando a sua lixiviação para a fase aquosa.

O mesmo comportamento da extração do magnésio se repete para o ferro extraído das amostras de serpentinito, no qual a maior extração ocorreu na amostra SA 50.

No caso do cromo, a amostra *in natura* não conseguiu extrair de forma eficiente o elemento. As demais amostras submetidas à sulfatação conseguiram extrair o cromo, observando que a amostra SA 50 foi a mais eficiente.

Os teores de elementos extraídos para as amostras de serpentinito baixo são apresentados a seguir:

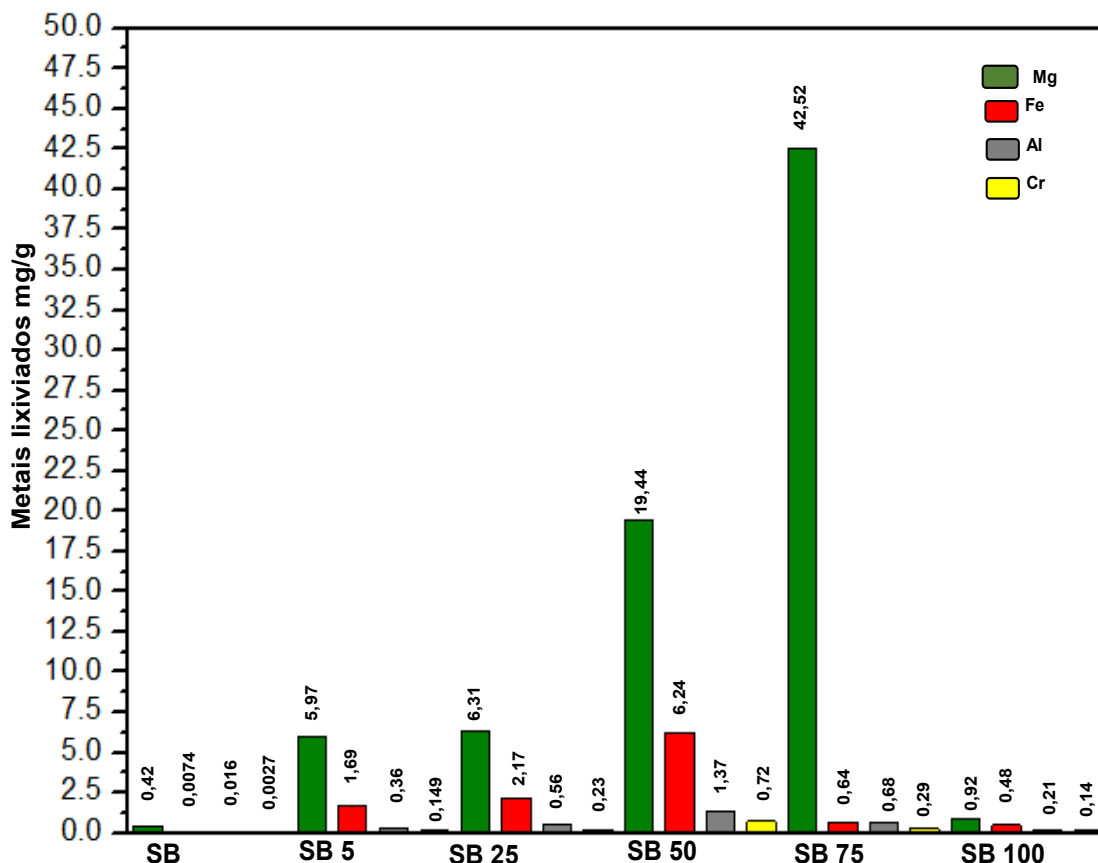


Figura 14 – Gráfico de teores dos principais elementos lixiviados das amostras de SB após reação com ácido sulfúrico.

O baixo teor de extração dos elementos na amostra de SB *in natura*, de forma similar a SA, se deve a baixa solubilidade da rocha em água.

Para o magnésio observou-se que a amostra SB 75 foi a mais eficiente para a extração, chegando a 44,52 mg/g. Já a amostra que foi atacada com ácido sulfúrico não diluído obteve o menor teor de magnésio extraído.

Para os elementos ferro, alumínio e cromo verificou-se comportamento similar, sendo que a maior extração aconteceu na amostra SB 50, conforme apresentado no gráfico (Fig.14). O teor dos elementos extraídos diminuiu para as amostras SB 75 e SB 100.

Não foi possível analisar o teor de silício presente na fase aquosa das amostras após a sulfatação, uma vez que o laboratório no qual as amostras foram analisadas não possuía a fonte necessária para realizar a análise.

2.3.2.4 Caracterização das amostras de Serpentinó sulfatadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da caracterização por MEV foi possível identificar que as amostras após tratamento ácido são compostas por partículas de formatos irregulares. A figura a seguir (Fig. 15) foram realizadas para a amostra de serpentinito baixo (SB) e após o tratamento da rocha com solução de ácido sulfúrico nas concentrações de 50, 75 e 100% respectivamente.

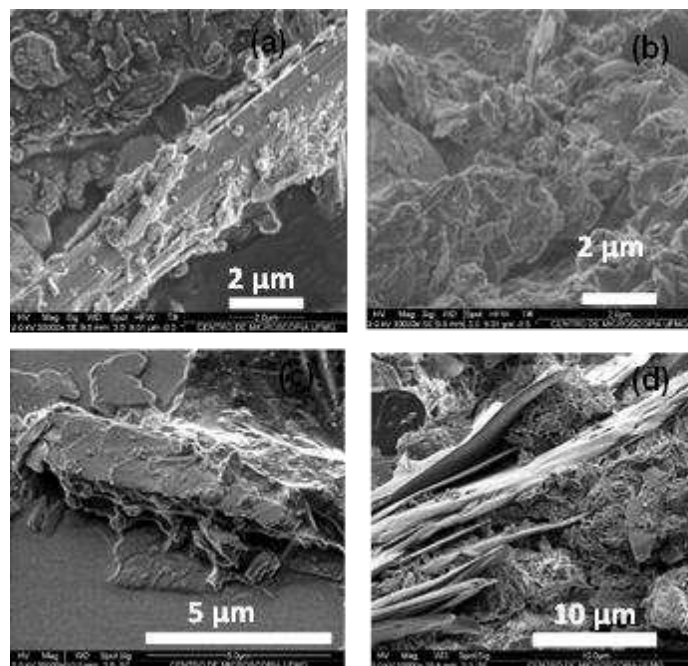


Figura 15 – Imagens obtidas por MEV das amostras (a) Serpentinó baixo *in natura*, (b) SB 50, (c) SB 75, (d) SB 100.

As imagens obtidas das amostras de serpentinito alto *in natura* e após a sulfatação com diferentes concentrações de solução ácida (5, 25, 50, 75 e 100%) é mostrada na figura a seguir (Fig. 16).

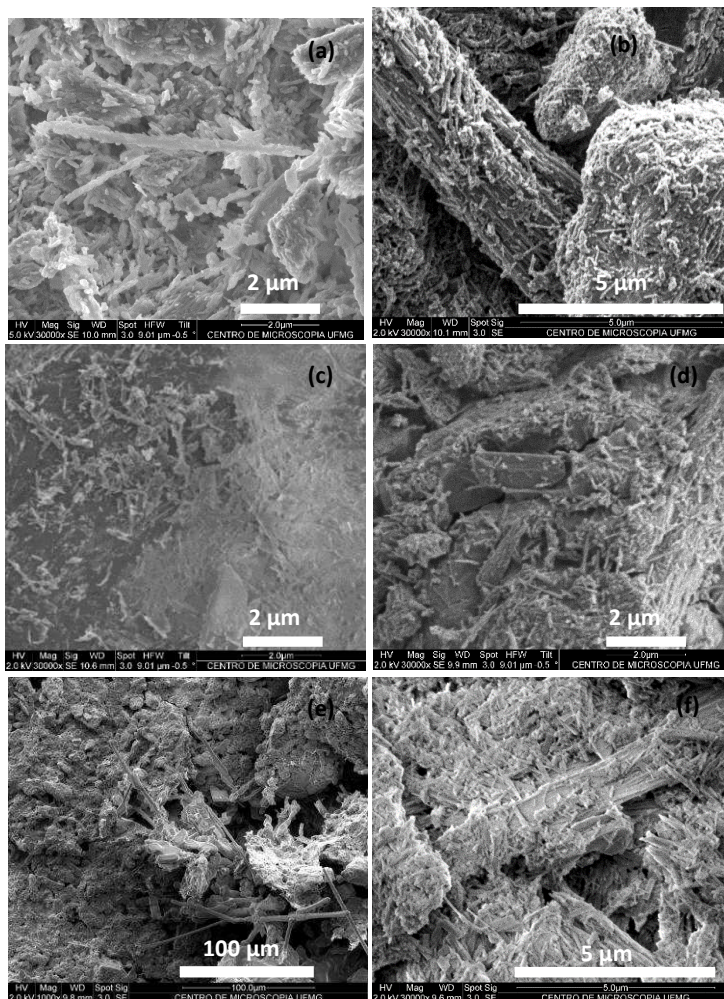


Figura 16 – Imagens obtidas por MEV das amostras (a) SA, (b) SA 5, (c) SA 25, (d) SA 50, (e) SA 75, (f) SA 100.

2.3.2.5 Liberação do Calor da Reação das Amostras de Serpentinó Alto

Avaliou-se a liberação de calor das amostras de serpentinito alto durante a reação de sulfatação às quais foram submetidas. A figura a seguir (Fig. 17) mostra os resultados obtidos.

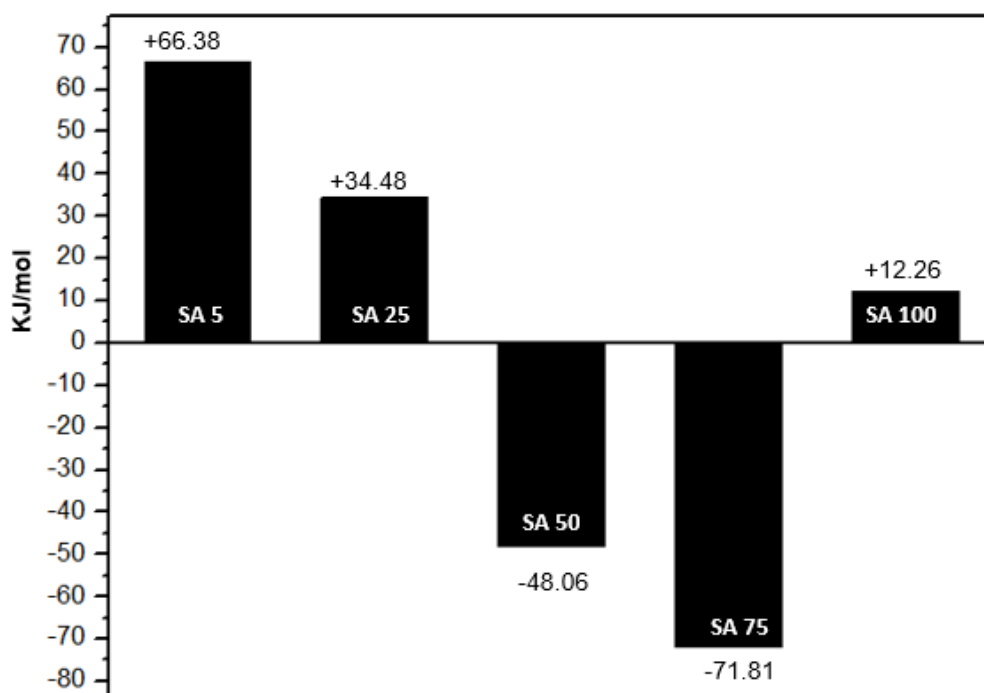


Figura 17 – Gráfico da calorimetria da reação das amostras de SA com ácido sulfúrico.

As amostras SA 5, SA 25 e SA 100 tiveram como resultado variação de entalpia positiva, sendo assim a reação se mostrou endotérmica. O ataque no qual a reação absorveu uma maior quantidade de calor para que a reação ocorresse foi a da amostra SA 5. Para que um ataque ácido seja eficaz é necessário que ocorra a ionização do mesmo. De acordo com RUSSEL (1981), o ácido sulfúrico ao ser dissolvido em água sofre ionização. Este processo é altamente exotérmico e ocorre em duas etapas com a formação do íon hidrônio (H_3O^+), sendo que a primeira etapa de ionização exibe caráter ácido tipicamente forte ao passo que a segunda etapa tem caráter ácido mais fraco. Este fato deve-se a menor carga líquida a ser distribuída no íon HSO_4^- em relação ao $(SO_4)^{2-}$.

Para as amostras de SA 50 e SA 75, a reação se mostrou exotérmica, ocorrendo a liberação de calor durante a reação. Esse fato pode ser explicado pelo fato de a ionização do ácido sulfúrico estar ocorrendo de forma mais eficiente nessas amostras em relação ao ataque em que as soluções eram menos concentradas e ao ataque em que se utilizou somente ácido sulfúrico na amostra de serpentinito.

2.3.3 Modificação Química 2: Sulfatação para ataque do MgO

Um segundo estudo foi realizado avaliando o efeito da sulfatação atacando diferentes porcentagens de MgO presentes nas amostras (SA e SB).

As amostras desse estudo foram identificadas de acordo com o teor de óxido de magnésio que foi teoricamente atacada com ácido sulfúrico. Como exemplo, TASA 15 (tratamento ácido do serpentinito alto de modo a reagir com 15% de MgO presente na rocha). Com as amostras de serpentinito baixo (SB), as amostras foram identificadas de forma similar.

Após os ataques, os valores de pH diminuíram drasticamente. Para as amostras TASA, o valor de pH variou de 3,89 (TASA 15) a 1,21 (TASA 100). Para as amostras TASB o pH foi de 2,73; 2,38; 1,62; e 1,45 para as amostras TASB 15, TASB 25, TASB 50 e TASB 100, respectivamente.

Os materiais obtidos foram caracterizados por meio de DRX, FRX, AA e MEV e estão descritos a seguir.

2.3.3.1 Caracterização por Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X a seguir (Fig. 18) mostram os resultados obtidos após ataque sulfúrico das amostras SA.

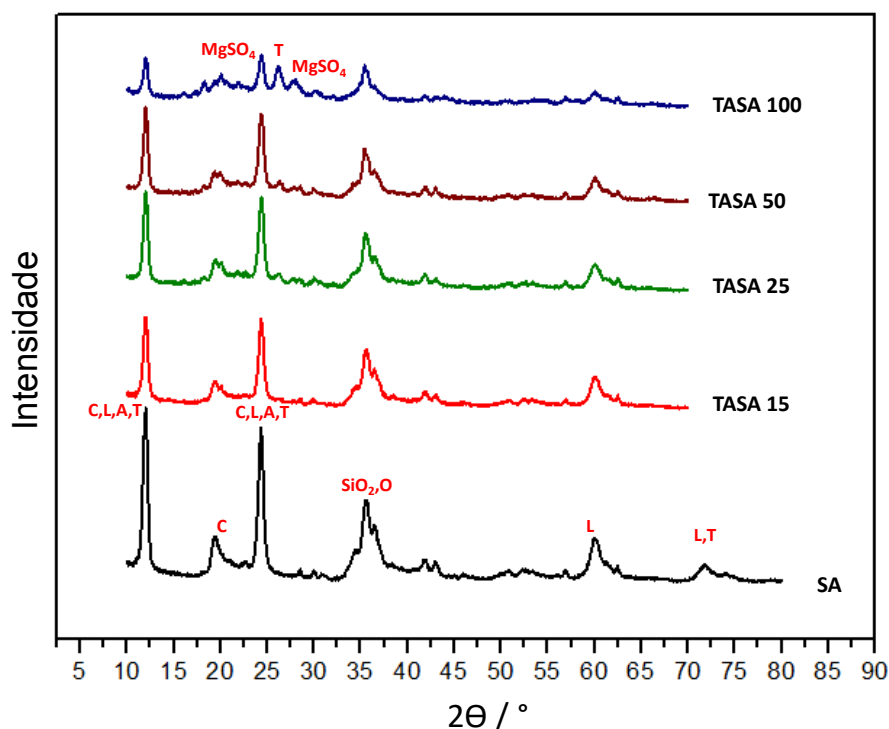


Figura 18 – Difratogramas de raios X das amostras TASA atacada com ácido sulfúrico de modo a reagir com diferentes % de MgO.

Tabela 9 – Identificação da composição mineral das amostras SA estudadas.

Composição Mineral	Fórmula
C: Crisotila	(Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)
L: Lizardita	(Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)
A: Antigorita	(Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)
MgO: Óxido de magnésio	MgO
T: Talco	(Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂)
SiO ₂ : Óxido de silício	SiO ₂
O: Olivinas	((Mg,Fe) ₂ (SiO ₄))
MgSO ₄ : Sulfato de magnésio	MgSO ₄

Conforme já apresentado na caracterização da rocha serpentinito, foram também identificados para as amostras após esse segundo estudo de ataque ácido os polimorfos crisotila, antigorita e lizardita, além do SiO₂. Com o ataque à rocha observa-se que ocorre uma modificação estrutural, sendo mais evidente o colapso da estrutura e a formação do MgSO₄ em ataques mais extremos. A formação do sulfato de magnésio possivelmente ocorreu devido a reação do magnésio presente na estrutura da rocha serpentinito com o ácido sulfúrico em

excesso, fazendo com que ocorresse a formação do sulfato e precipitação do mesmo na estrutura do serpentinito.

Para as amostras SB, os difratogramas com as fases cristalinas identificadas após as reação com ácido sulfúrico encontram-se a seguir:

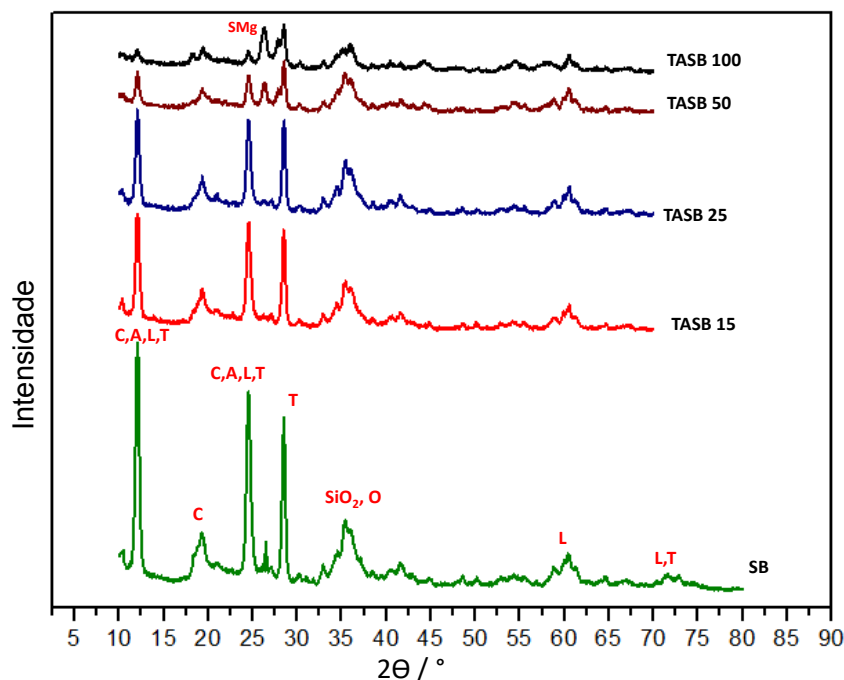


Figura 19 – Difratogramas de raios X das amostras TASB atacadas com ácido sulfúrico de modo a reagir com diferentes % de MgO.

As respectivas composições mineralógicas com as suas fórmulas estão descritas na tabela 10.

Tabela 10– Identificação da composição mineral das amostras TASB estudadas.

Composição Mineral	Fórmula
C: Crisotila	$(Mg_3Si_2O_5(OH)_4)$
L: Lizardita	$(Mg_3Si_2O_5(OH)_4)$
A: Antigorita	$(Mg_3Si_2O_5(OH)_4)$
T: Talco	$(Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2)$
SiO₂: Óxido de silício	SiO_2
O: Olivinas	$((Mg,Fe)_2(SiO_4))$
SMg: Silicato de magnésio	$(Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2)$

As fases cristalinas identificadas na amostra SB *in natura*, como crisotila, lizardita, antigorita, talco, óxido de silício, permaneceram na estrutura das amostras TASB, que foram atacadas com ácido. À medida que ocorre a reação da rocha com o ácido sulfúrico mais concentrado observa-se uma tendência ao colapso da estrutura, resultado semelhante ao observado para as amostras TASA.

2.3.3.2 Caracterização por Fluorescência de Raios X (FRX)

Para a análise da composição química das amostras após o segundo estudo dos ataques ácidos utilizou-se a Fluorescência de Raios X. Esses resultados foram obtidos após as amostras terem sido lavadas com 1L de água destilada.

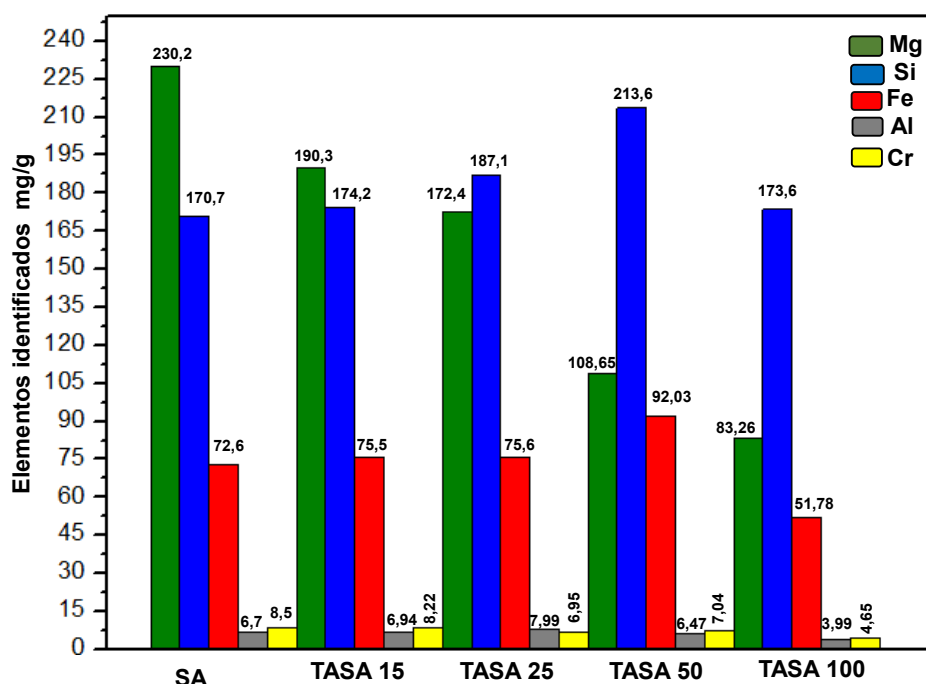


Figura 20 – Identificação e quantificação dos principais elementos nas amostras TASA após ataque sulfúrico.

Através da análise de Fluorescência foi possível observar as variações de teores dos elementos presentes na amostra após a reação. O teor de Mg presente na estrutura diminui à medida que a quantidade de ácido aumenta, mostrando que o magnésio está sendo lixiviado.

Com o aumento do teor de Mg atacado na rocha, observa-se que ocorre um aumento do Si disponível na estrutura em relação a amostra *in natura*.

Observa-se uma composição praticamente constante em relação ao ferro de SA até a amostra TASA 25. Variações mais significativas foram observadas nas amostras TASA 50 (92,0 mg/g) e TASA 100 (51,78 mg/g). Este resultado pode estar relacionado a eficiência da reação na amostra TASA 100, onde o ferro conseguiu ser extraído. Já o maior teor de ferro na amostra TASA 50 em relação a amostra de serpentinito alto *in natura* pode estar relacionado a algum tipo de contaminação durante a reação. Para uma melhor compreensão deste resultado as amostras deveriam ter sido feitas em replicatas.

Os teores dos óxidos determinados nas amostras de serpentinito alto de forma detalhada estão apresentados na tabela a seguir. Observou-se uma diminuição nos teores dos óxidos de cálcio, níquel e manganês a medida que o ataque ao teor de óxido de magnésio foi maior. Para o pentóxido de difósforo o teor se manteve constante até a amostra TASA 50, ocorrendo um aumento na amostra TASA 100, possivelmente o ataque conseguiu disponibilizar o fósforo presente no serpentinito *in natura*.

Tabela 11 – Identificação e quantificação dos óxidos presentes nas amostras Sa *in natura* e após sulfatação para atacar diferentes teores de óxido de magnésio.

Óxidos Identificados	Teores (%)				
	SA	TASA 15	TASA 25	TASA 50	TASA100
SiO ₂	36,53	37,42	40,04	45,63	37,14
MgO	38,17	31,92	28,59	22,04	13,80
Fe ₂ O ₃	10,38	10,80	10,81	13,16	7,40
Al ₂ O ₃	1,27	1,31	1,51	1,22	0,75
Cr ₂ O ₃	1,23	1,20	1,02	1,03	0,68
CaO	0,23	0,078	0,047	0,11	0,14
NiO	0,20	0,18	0,18	0,17	0,13
MnO	0,13	0,12	0,11	0,12	0,064
TiO ₂	0,03	0,037	0,056	0,049	0,016
P ₂ O ₅	0,02	0,02	0,02	0,02	0,72
Co ₂ O ₃	0,01	0,036	0,038	0,025	0,01

Para as amostras de serpentinito baixo os resultados da FRX estão apresentados a seguir.

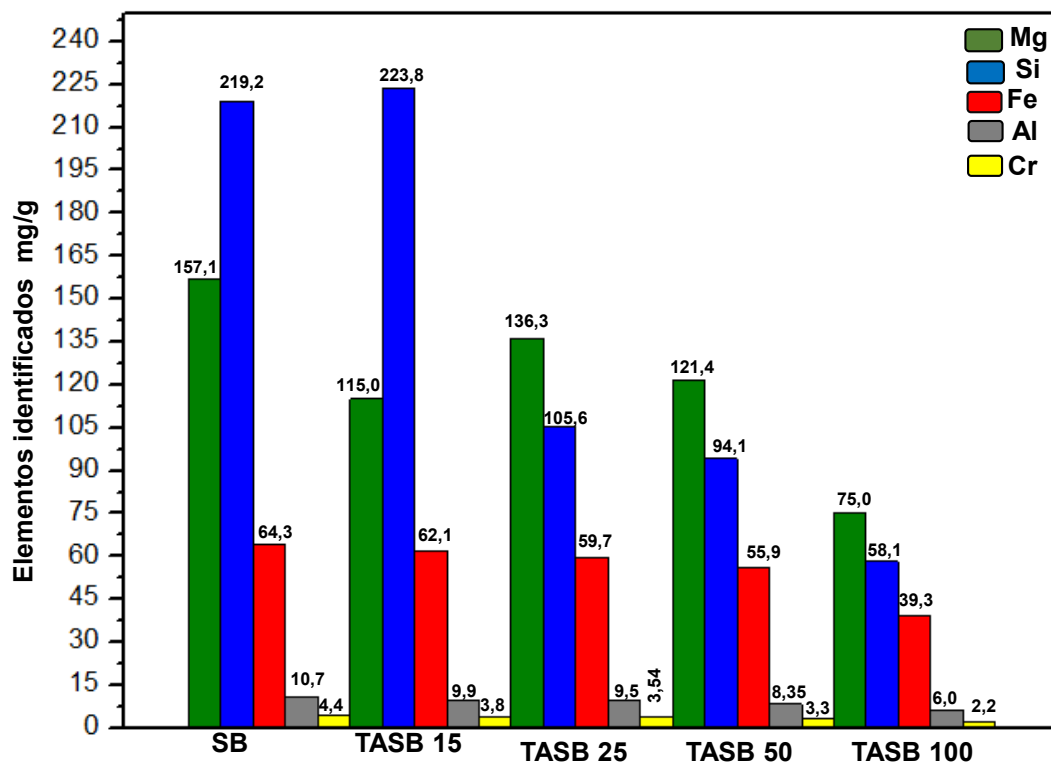


Figura 21 – Identificação e quantificação dos principais elementos nas amostras TASB após ataque sulfúrico.

O teor de silício na amostra TASB 15 em relação à amostra *in natura* teve um aumento pouco relevante, enquanto nas demais amostras o silício diminuiu conforme a sulfatação se tornou mais agressiva. Para o magnésio, observou-se que o teor presente na amostra decresceu à medida que o ataque foi se tornando mais extremo, sendo que a amostra TASB 100 foi a mais eficiente no processo de extração desse elemento. Comportamento semelhante foi verificado para o ferro, o alumínio e o cromo, sendo lixiviados para a fase aquosa como será indicado mais à frente, através da análise de absorção atômica.

Os demais elementos com teores pouco expressivos na rocha, como titânio, manganês, cobalto, níquel, fósforo e cálcio tiveram seus teores praticamente constantes após os diferentes ataques. Os teores estão descritos na tabela a seguir:

Tabela 12 – Identificação e quantificação dos óxidos presentes nas amostras SB *in* natura e após sulfatação para atacar diferentes teores de óxido de magnésio.

Óxidos Identificados	Teores (%)				
	SB	TASB 15	TASB 25	TASB 50	TASB 100
SiO₂	46,90	47,87	50,20	47,08	50,81
MgO	26,04	23,31	22,60	20,13	12,44
Fe₂O₃	9,19	8,89	8,54	7,99	5,62
Al₂O₃	2,02	1,87	1,80	1,58	1,13
Cr₂O₃	0,59	0,55	0,52	0,48	0,32
CaO	1,28	1,26	1,31	1,28	1,09
NiO	0,11	0,098	0,098	0,095	0,077
MnO	0,12	0,115	0,107	0,099	0,062
TiO₂	0,05	0,059	0,054	0,044	0,044
P₂O₅	0,02	0,02	0,02	0,02	0,318
Co₂O₃	0,01	0,015	0,014	0,016	0,009

2.3.3.3 Caracterização por Espectroscopia de Absorção Atômica (AA)

A composição da fase aquosa das amostras após segundo estudo de ataque ácido foi avaliada por AA. Os resultados apresentados foram convertidos para mg/g do elemento lixiviado na amostra.

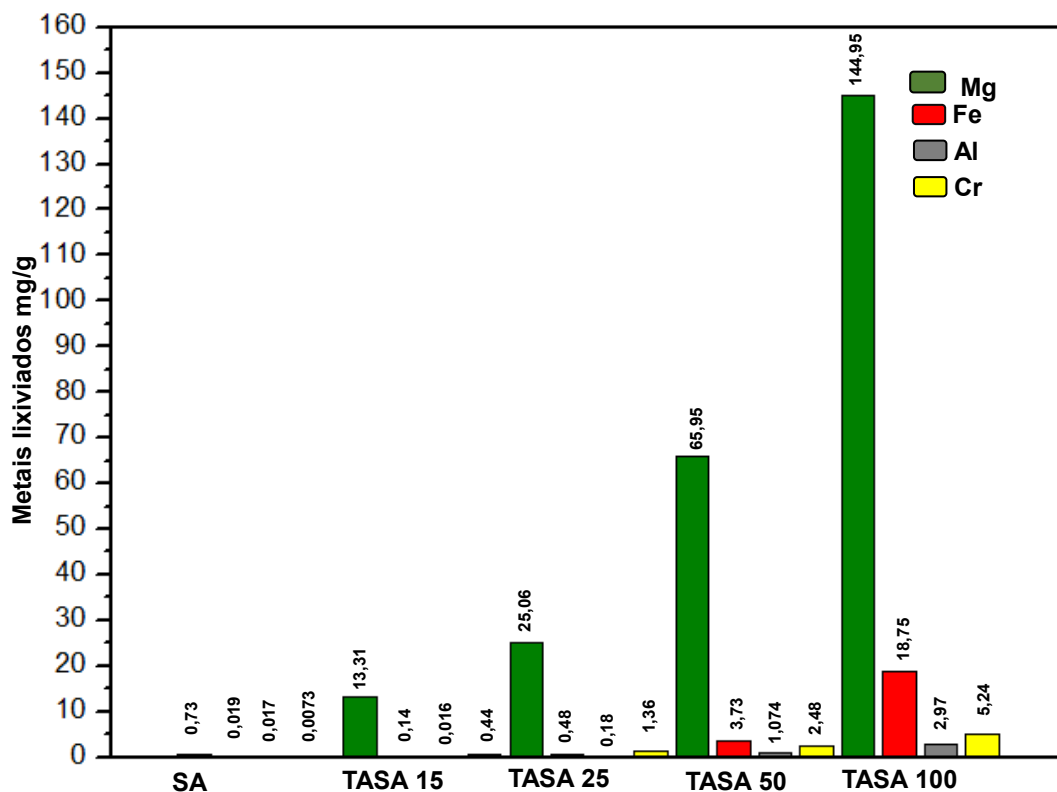


Figura 22 – Gráficos de teores dos principais elementos lixiviados das amostras de TASA após reação com ácido sulfúrico.

Todos os elementos analisados pela absorção atômica tiveram seus teores de lixiviação crescentes à medida que a sulfatação se tornou mais extrema. Esse resultado corrobora com o que foi apresentado na análise de Fluorescência de Raios X.

O ataque sulfúrico conseguiu extrair o magnésio da amostra, no entanto não foi como o calculado teoricamente. O teor foi menor em todas as amostras, nas quais o máximo de extração de magnésio ocorreu na TASA 100 com 144,92mg/g do magnésio, o que corresponde a aproximadamente 67% do elemento extraído em relação ao presente na rocha. Outros valores de magnésio extraído foram iguais a 9,11; 11,60 e 30,52% para TASA 15, TASA 25 e TASA 50, respectivamente.

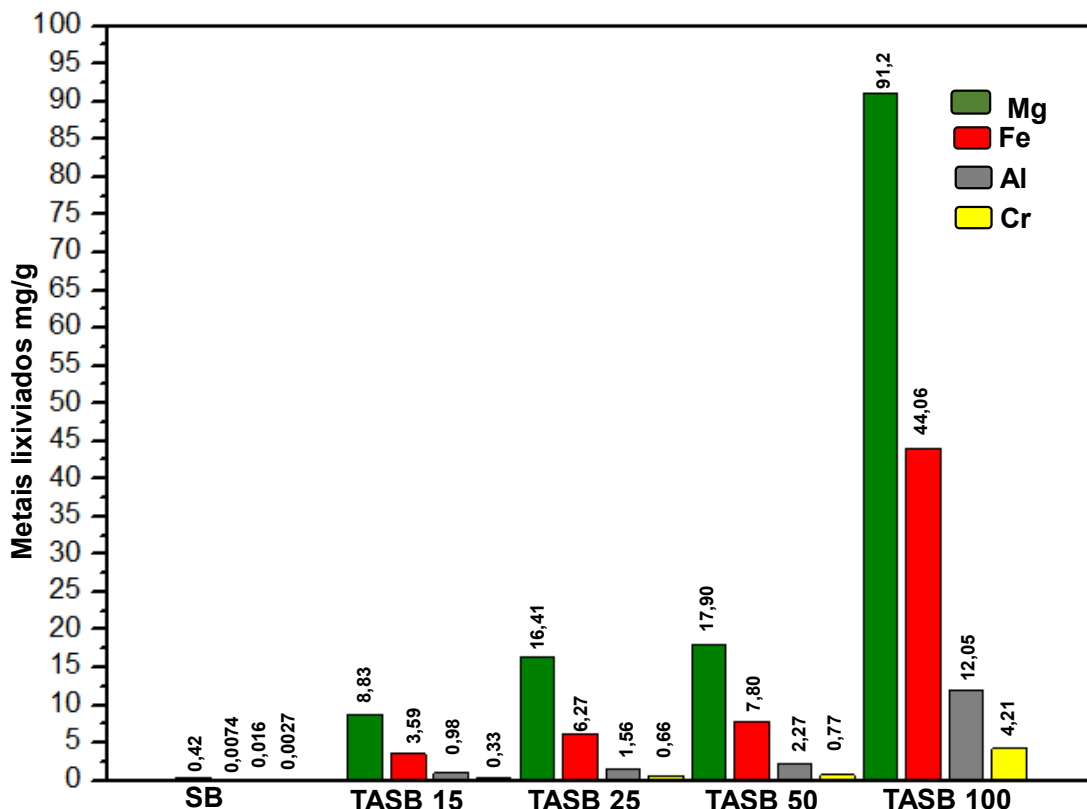


Figura 23 – Gráficos de teores dos principais elementos lixiviados das amostras de TASB após reação com ácido sulfúrico.

Ao analisar os gráficos dos elementos que foram lixiviados das amostras de TASB, verificou-se que semelhante ao observado para as amostras TASA a extração foi maior nas amostras que foram atacadas com maior quantidade de ácido sulfúrico.

Para o magnésio, a extração foi mais eficiente para a amostra TASB 100.

As amostras SA e SB que foram submetidas a esse segundo estudo de sulfatação, no qual o tempo de reação foi maior e a quantidade de ácido adicionada foi de acordo com o teor de óxido de magnésio presente na amostra, obtiveram um resultado mais significativo de lixiviação dos elementos em relação ao estudo inicial.

2.3.3.4 Caracterização das amostras de serpentinito sulfatadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da análise por MEV é possível observar as diferenças morfológicas entre as amostras. As microscopias das amostras TASA e TASB são apresentadas a seguir.

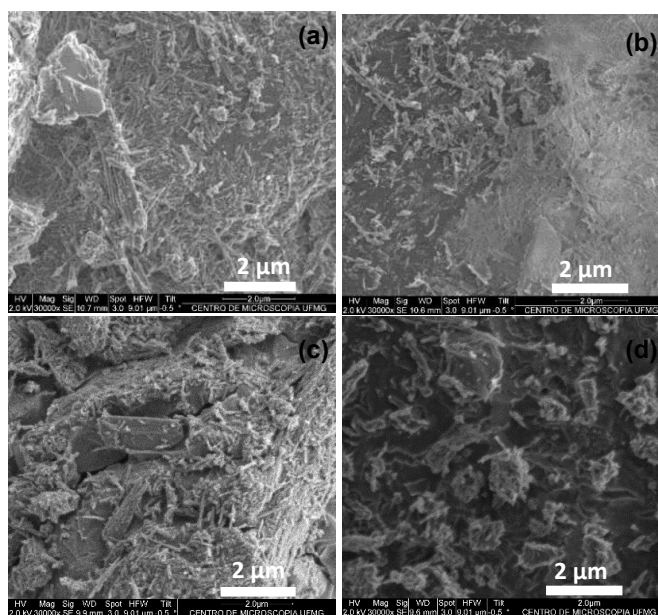


Figura 24 – Imagens obtidas por MEV das amostras (a) TASA 15 (b) TASA 25 (c) TASA 50 (d) TASA 100.

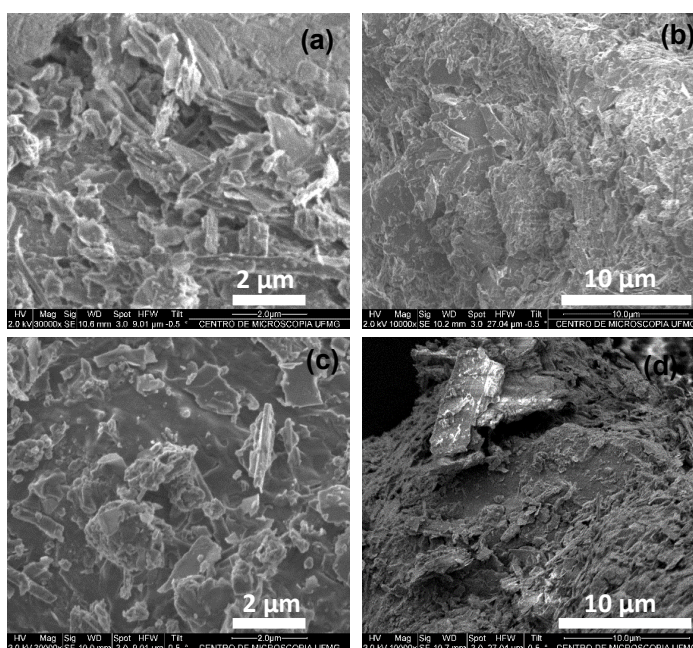


Figura 25 – Imagens obtidas por MEV das amostras (a) TASB15 (b) TASB 25 (c) TASB 50 (d) TASB 100.

Por meio das imagens MEV, é possível observar uma alteração morfológica sutil em ataques mais extremos. Não houve diferenças significativas entre os conjuntos das imagens SA e SB.

2.3.4 Modificação Química 3: Ataque do serpentinito com ácido fosfórico

O estudo da dissolução ácida do serpentinito em ácido fosfórico foi avaliado a partir de diferentes misturas com o ácido sulfúrico em temperatura ambiente. O ataque utilizando ácido fosfórico puro foi testado por meio do estudo do efeito da temperatura no processo de lixiviação dos elementos presentes na amostra SA.

2.3.4.1 Estudo do ataque do serpentinito com a mistura de ácido sulfúrico e ácido fosfórico

A análise envolvendo mistura de ácido fosfórico e ácido sulfúrico foi realizada somente para a amostra de serpentinito alto (SA). Sendo assim, as siglas correspondem ao ataque da SA, seguido da porcentagem teórica de MgO atacado para cada ácido adicionado. Como exemplo, a sigla TASA 50P50S corresponde a uma mistura em que 50% do MgO é atacado por ácido fosfórico (50P) e 50% do MgO atacado com ácido sulfúrico (50S). Considerando para todos os ataques a reação estequiométrica com todo o MgO presente na amostra SA.

2.3.4.1.1 Caracterização por Difração de Raios X (DRX)

A figura a seguir mostra os difratogramas dos materiais obtidos após os ataques das diferentes misturas ácidas.

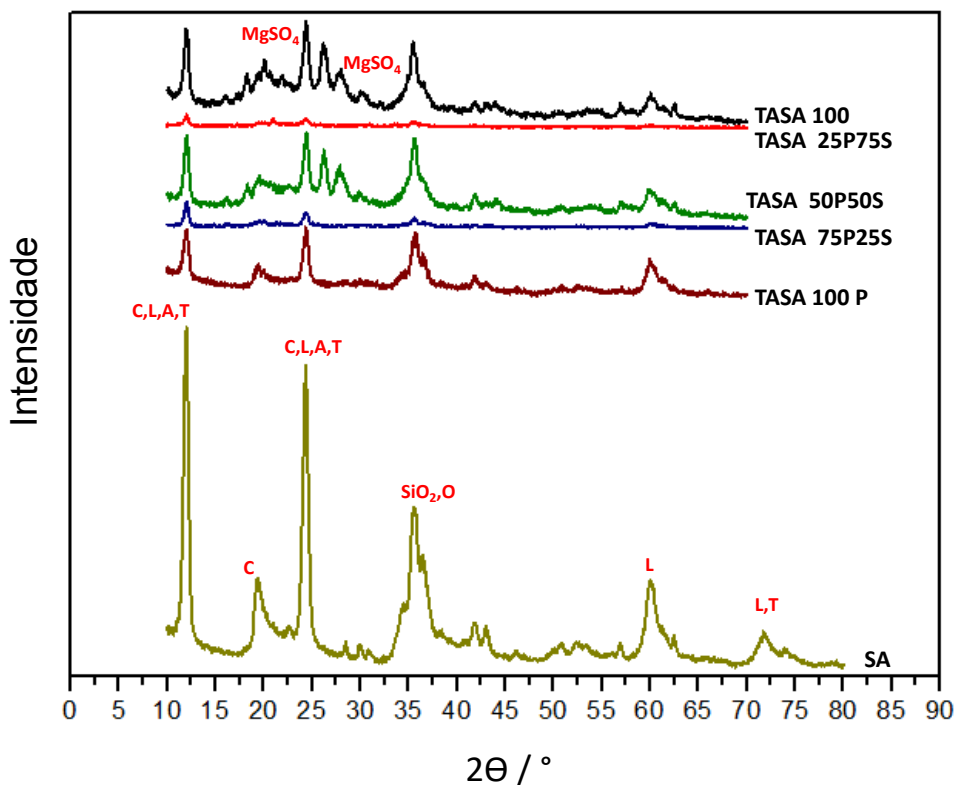


Figura 26 – Difratomogramas de raios X das amostras de serpentinito alto atacadas com ácido sulfúrico, ácido fosfórico e mistura dos ácidos de modo a reagir com 100% de MgO.

A composição mineral identificada nos difratogramas está mostrada na tabela 13.

Tabela 13 – Identificação da composição mineral das amostras de serpentinito alto atacadas com ácido sulfúrico, ácido fosfórico e mistura dos ácidos de modo a reagir com 100% de MgO.

Composição Mineral	Fórmula
C: Crisotila	$(Mg_3Si_2O_5(OH)_4)$
L: Lizardita	$(Mg_3Si_2O_5(OH)_4)$
A: Antigorita	$(Mg_3Si_2O_5(OH)_4)$
MgO: Óxido de magnésio	MgO
T: Talco	$(Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2)$
SiO₂: Óxido de silício	SiO ₂
O: Olivinas	$((Mg,Fe)_2(SiO_4))$
MgSO₄: Sulfato de magnésio	MgSO ₄

Conforme já discutido, a amostra que é atacada somente com ácido sulfúrico tem picos correspondentes à formação de sulfato de magnésio. Esses

picos se mostraram presentes nas amostras TASA 50P50S e TASA 25P75S. Observou-se também que os picos correspondentes a crisotila, lizardita, talco e antigorita diminuem, dessa forma, mostra o colapso da estrutura para tratamentos realizados com a presença de ácido sulfúrico na mistura.

Para a amostra em que o ataque foi feito somente com ácido fosfórico, notou-se uma grande semelhança com o serpentinito *in natura*. É possível observar que o ácido sulfúrico atua de forma mais eficiente na modificação da estrutura do serpentinito quando se compara as amostras TASA 75P25S com TASA 25P75S.

2.3.4.1.2 Caracterização por Fluorescência de Raios X (FRX)

Os resultados obtidos de fluorescência de raios X são apresentados no gráfico a seguir.

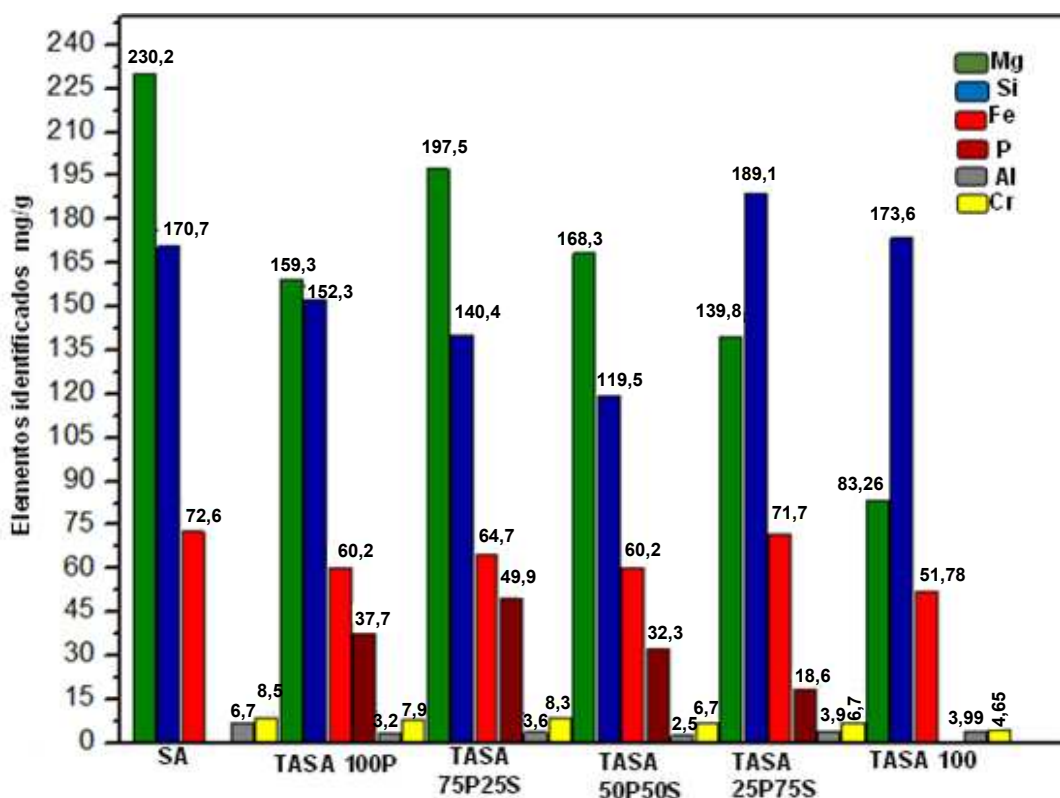


Figura 27 – Identificação dos principais elementos nas amostras SA após ataque com ácido fosfórico e ácido sulfúrico.

A quantidade de fósforo na estrutura sofreu um aumento, sendo que as amostras que foram atacadas com maior porcentagem de ácido fosfórico

naturalmente apresentaram o maior teor na estrutura. Notou-se que ao aumentar a proporção de ácido sulfúrico na mistura, menor são os teores dos elementos indicados, mostrando que está ocorrendo lixiviação dos elementos. Não foi possível determinar o teor de fósforo lixiviado das amostras por meio da absorção atômica, uma vez que o laboratório que analisou as amostras não dispunha da lâmpada adequada.

O teor de ferro se manteve praticamente constante em relação à rocha *in natura*, quando a amostra foi atacada com 25% de ácido fosfórico sofreu alterações após o ataque. Para as demais amostras ocorreu uma diminuição da quantidade de ferro como mostrado na FRX, o qual foi lixiviado para a fase aquosa.

O teor de cromo se manteve baixo e praticamente constante nas amostras após o ataque. Para o alumínio, a quantidade presente também se manteve baixa, sendo praticamente a mesma em todas as amostras atacadas com ácido fosfórico ou com a mistura dos ácidos. Os teores detalhados dos óxidos presentes nas amostras estão descritos a seguir:

Tabela 14 – Identificação e quantificação dos óxidos presentes nas amostras SA *in natura* e após ataque com ácido sulfúrico e fosfórico.

Óxidos Identificados	Teores (%)					
	SA	TASA 100P	TASA 75P25S	TASA 50P50S	TASA 25P75S	TASA 100
SiO₂	36,53	36,91	34,04	28,98	45,85	37,14
MgO	38,17	26,41	32,74	27,9	23,17	13,80
Fe₂O₃	10,38	8,6	9,25	8,57	10,25	7,40
Al₂O₃	1,27	0,6	0,68	0,48	0,73	0,75
Cr₂O₃	1,23	1,15	1,22	0,99	0,98	0,68
CaO	0,23	8,64	11,43	7,39	4,27	0,14
NiO	0,20	0,17	0,19	0,16	0,16	0,13
MnO	0,13	0,06	0,07	0,06	0,06	0,064
P₂O₅	0,02	8,64	11,43	7,39	4,27	0,72

2.3.4.1.3 Caracterização por Espectroscopia de Absorção Atômica (AA)

O teor dos elementos lixiviados das amostras foi estimado por AA e estão expressos a seguir em mg/g.

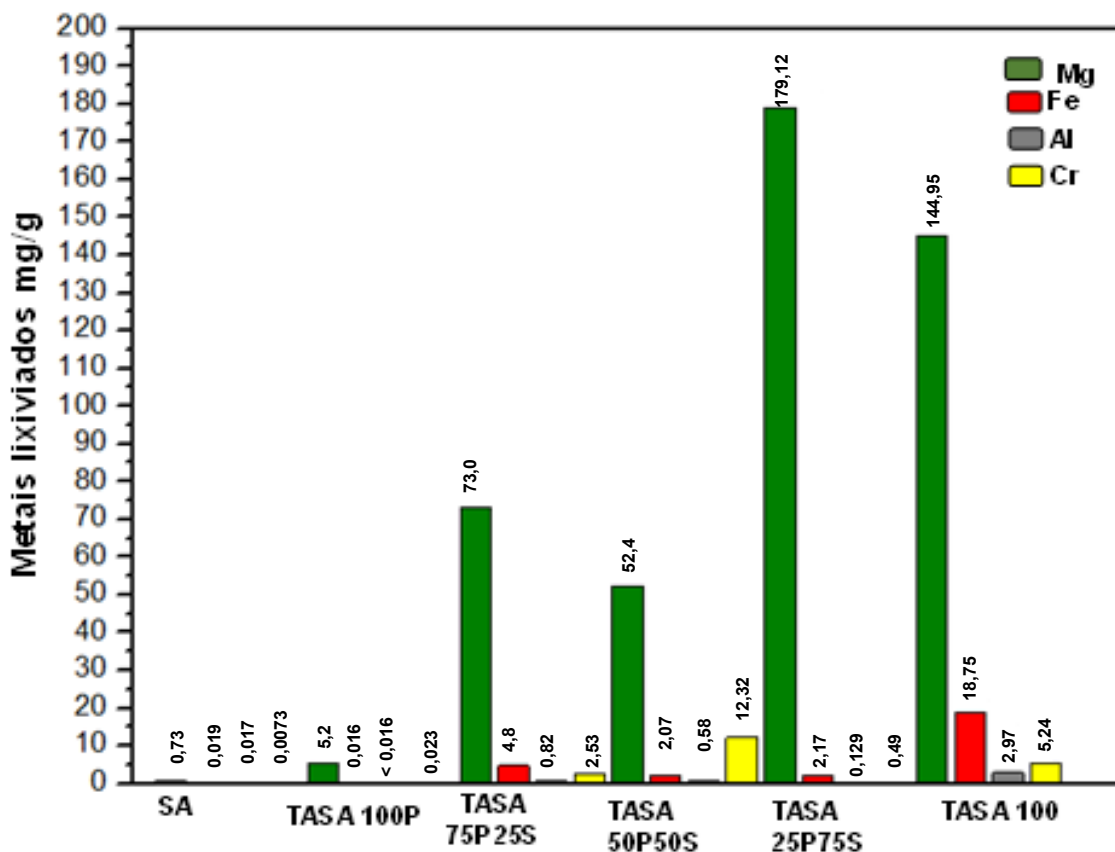


Figura 28 – Gráfico dos teores dos principais elementos lixiviados das amostras de serpentinito alto atacadas com ácido sulfúrico, ácido fosfórico e mistura dos ácidos de modo a reagir com 100% de MgO.

O maior teor de magnésio lixiviado foi verificado na amostra atacada com 75% de ácido sulfúrico e 25% de ácido fosfórico (TASA 25P75S), na qual 179,12 mg/g corresponde a 82,89% de Mg lixiviado. Esse resultado possivelmente ocorreu devido ao tempo total da reação que o serpentinito foi submetido. O serpentinito com o ácido sulfúrico reagiu por 24 horas, enquanto o tempo de reação total do serpentinito com a mistura de ácidos foi de 48 horas. Outro fator que pode ter contribuído com esse resultado foi a ionização do ácido sulfúrico ter sido mais eficiente ao ser misturado com ácido fosfórico, devido à presença de solução aquosa.

A amostra atacada somente com ácido fosfórico obteve um teor de lixiviação do magnésio baixo (5,2 mg/g), que corresponde a aproximadamente 3% do total de magnésio extraído. A amostra que reagiu com uma mistura de 50% de ácido fosfórico lixiviou 24,25% de magnésio, enquanto que a amostra TASA 75P25S lixiviou aproximadamente 33,78%.

O alumínio foi extraído de forma mais eficiente na amostra em que a porcentagem de ácido sulfúrico foi maior em relação ao ácido fosfórico. A dificuldade de lixiviação desse metal possivelmente se deve à sua menor reatividade em relação ao magnésio e também ao uso do ácido fosfórico, que não conseguiu extraí-lo da estrutura do serpentinito.

Para o ferro, o maior teor lixiviado ocorreu para a amostra atacada com 75% de ácido sulfúrico. Para as amostras TASA 50P50S e TASA 75P25S, observou-se valores muito próximos, iguais a 2,86 e 2,99% de ferro extraído (2,07 e 2,17 mg/g, respectivamente), enquanto a amostra atacada com ácido fosfórico extraiu apenas 0,023% de ferro.

2.3.4.1.4 Caracterização das amostras de serpentinito fosfatadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A seguir são observadas imagens obtidas das amostras que foram atacadas com ácido fosfórico e também com a mistura de ácido sulfúrico/ácido fosfórico com diferentes porcentagens. Conforme mostram os resultados, as estruturas ocorreram alterações, como a formação de um material amorfo, ou a presença de ácido na superfície das amostras (b),(c) e (d), conforme mostrado nas figuras a seguir.

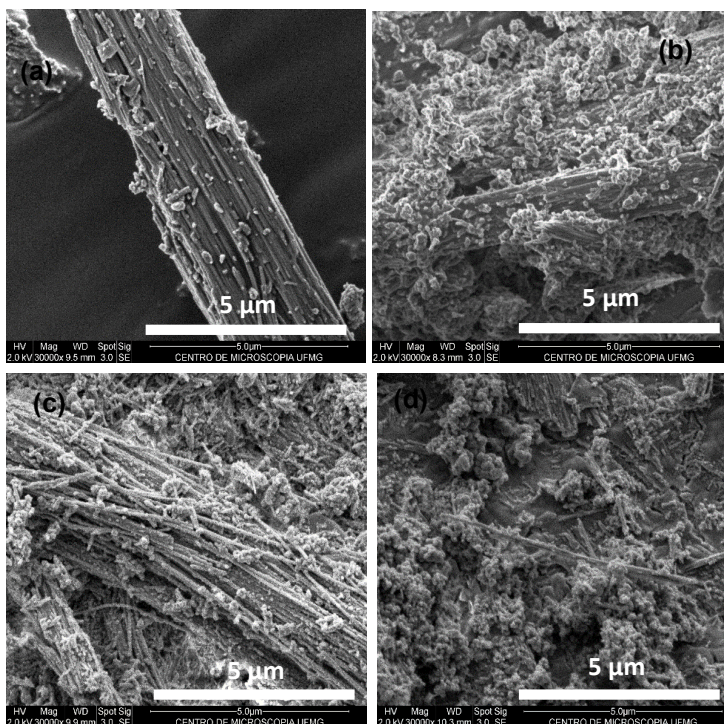


Figura 29 – Imagens obtidas por MEV das amostras (a) TASA 100 P, (b) TASA 50P50S (c) TASA 25P75S, (d) TASA 75P25S.

2.3.4.2 Estudo do efeito da temperatura no ataque do serpentinito com ácido fosfórico

2.3.4.2.1 Caracterização por Difração de Raios X (DRX)

O efeito da temperatura no ataque do serpentinito alto com ácido fosfórico foi avaliado. Todas as amostras foram atacadas com a quantidade estequiométrica de ácido fosfórico para a reação com todo o MgO presente. As siglas foram ajustadas para conter a temperatura na qual as amostras foram submetidas, tais como TASA 100 P (ácido fosfórico à temperatura ambiente), TASA P 40 (banho maria à 40° C), TASA P 60, TASA P 80, TASA P 100, a temperaturas de 60, 80 e 100°C, respectivamente.

A figura 30 mostra os Difratoogramas de raios X obtidos para as amostras atacadas com ácido fosfórico sob diferentes condições de temperatura.

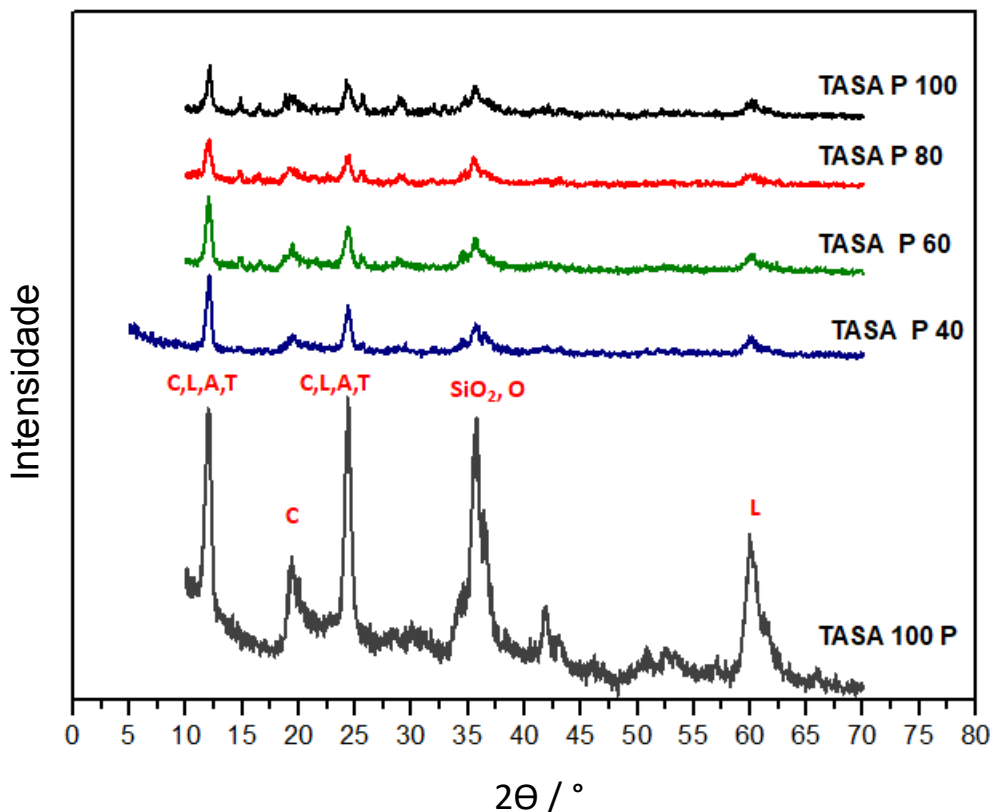


Figura 30 – Difratoigramas de raios X das amostras de serpentinito alto atacadas com ácido fosfórico de modo a reagir com 100% de MgO em diferentes temperaturas.

Tabela 15 – Identificação da composição mineral das amostras de serpentinito alto atacadas com ácido fosfórico de modo a reagir com 100% de MgO à diferentes temperaturas.

Composição Mineral	Fórmula
C: Crisotila	$(Mg_3Si_2O_5(OH)_4)$
L: Lizardita	$(Mg_3Si_2O_5(OH)_4)$
A: Antigorita	$(Mg_3Si_2O_5(OH)_4)$
MgO: Óxido de magnésio	MgO
T: Talco	$(Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2)$
SiO₂: Óxido de silício	SiO ₂
O: Olivinas	$((Mg,Fe)_2(SiO_4))$

Por meio dos difratogramas observou-se que os picos correspondentes aos minerais presentes na amostra tratada à temperatura ambiente (TASA 100 P) continuam presentes nas amostras atacadas a temperaturas mais elevadas. Conclui-se que a temperatura não influenciou de forma evidente na lixiviação dos elementos. Análises complementares confirmam esse comportamento.

2.3.4.2.2 Caracterização por Fluorescência de Raios X (FRX)

Através da FRX, observou-se que o aumento da temperatura do ataque com o ácido fosfórico leva a uma ligeira diminuição dos teores de elementos lixiviados como magnésio e silício, os mais evidentes. Ferro, alumínio e cromo mantêm os teores praticamente constantes nas diferentes temperaturas, dessa forma, nota-se que o ácido fosfórico lixivia de forma mais branda que o ácido sulfúrico. Em relação ao fósforo, o aumento da temperatura leva a um aumento do teor do elemento, sendo agregado à estrutura, o que é interessante ao ponto de vista agrícola.

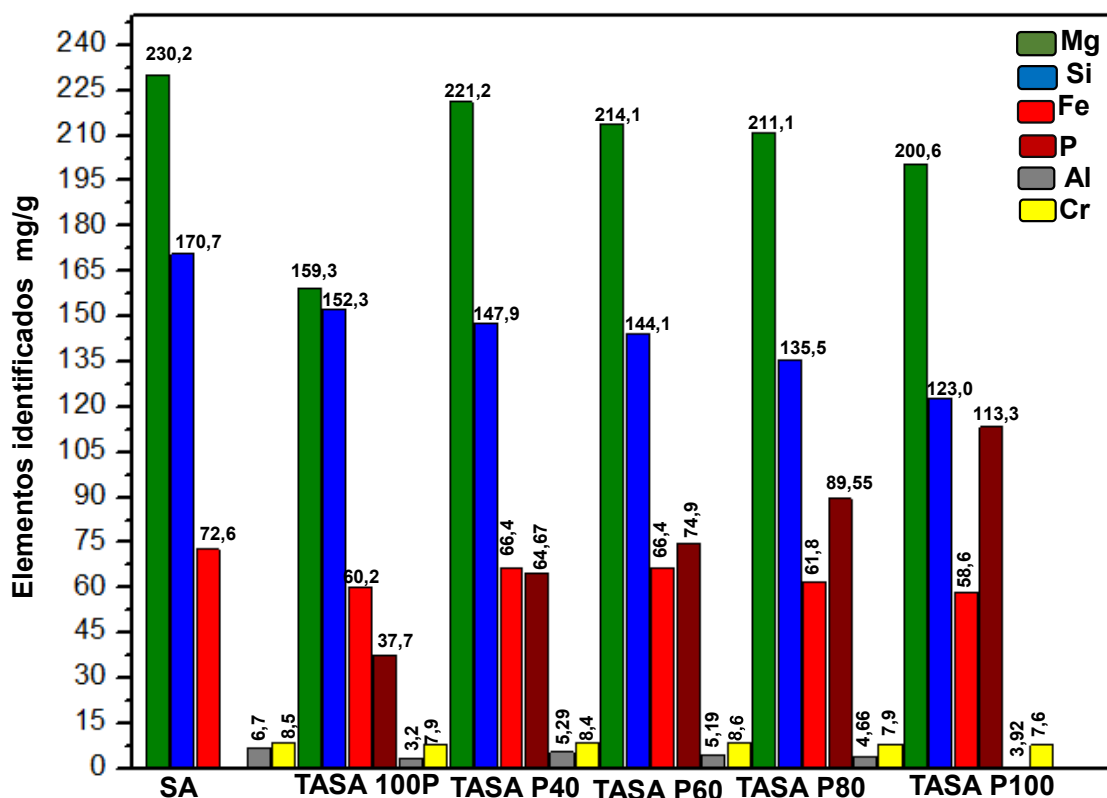


Figura 31 – Identificação e quantificação dos principais elementos nas amostras SA após ataque com ácido fosfórico em diferentes temperaturas.

Na tabela a seguir estão descritos os teores de óxidos quantificados presentes nas amostras de serpentinito. É possível observar que os teores de óxido de silício e óxido de magnésio não sofreram alterações significativas mesmo quando submetidas a diferentes temperaturas. O teor de pentóxido de difósforo aumentou a medida que a temperatura de reação foi maior.

Tabela 16 – Identificação e quantificação dos óxidos presentes nas amostras SA *in natura* e após ataque com ácido fosfórico a diferentes temperaturas.

Óxidos Identificados	Teores (%)					
	SA	TASA 100P	TASA P40	TASA P60	TASA P80	TASA P 100
SiO₂	36,53	36,91	35,85	34,93	32,85	29,82
MgO	38,17	26,41	36,67	35,50	34,99	33,26
Fe₂O₃	10,38	8,6	9,52	9,50	8,84	8,38
Al₂O₃	1,27	0,6	1,00	0,98	0,88	0,74
Cr₂O₃	1,23	1,15	1,22	1,25	1,15	1,11
CaO	0,23	0,31	0,56	0,39	0,42	0,32
NiO	0,20	0,17	0,22	0,21	0,20	0,19
MnO	0,13	0,06	0,07	0,08	0,07	0,06
P₂O₅	0,02	8,64	14,82	17,16	20,52	25,97

2.3.4.2.3 Caracterização por Espectroscopia de Absorção Atômica (AA)

Os resultados das análises de AA mostraram que não ocorreram diferenças significativas na lixiviação dos elementos das amostras após os tratamentos nas diferentes temperaturas. A temperatura influenciou no teor dos elementos lixiviados quando comparado com o resultado apresentado para a amostra SA *in natura* sem tratamento ácido e sem alteração na temperatura da reação. Como o teor de magnésio nas diferentes temperaturas foram próximos, é possível notar que o ataque a uma temperatura de 40°C conseguiu extrair a maior quantidade de magnésio.

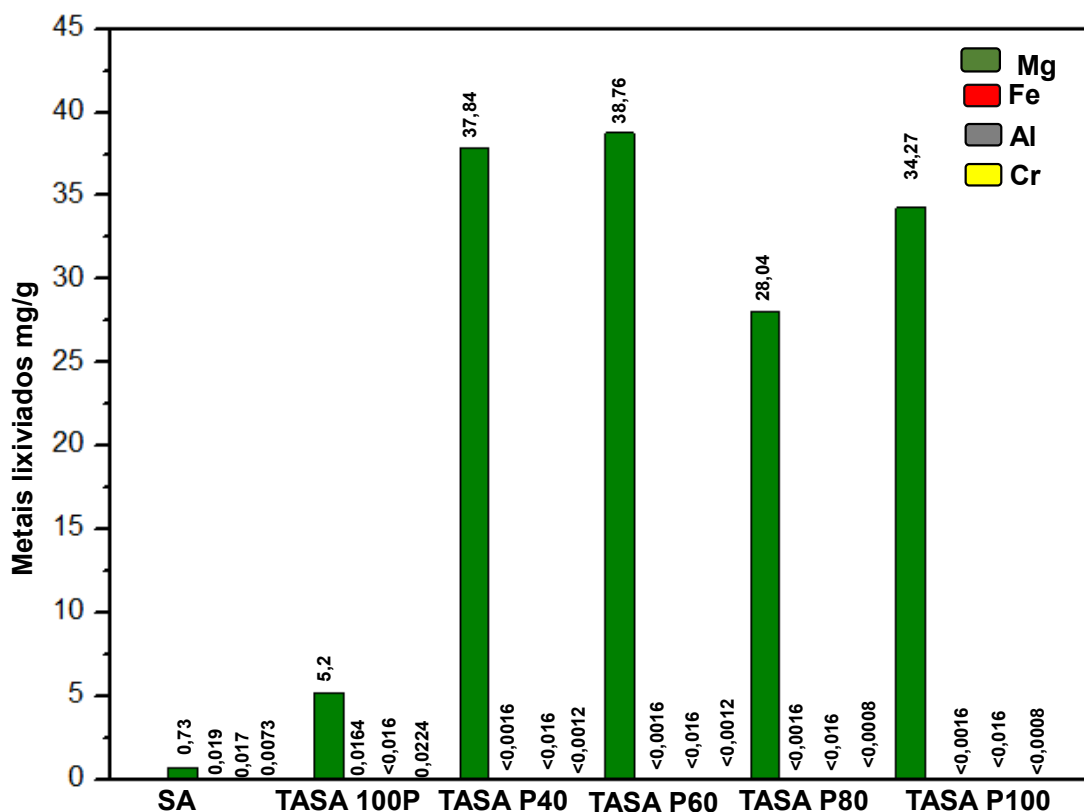


Figura 32 – Gráfico dos teores dos principais elementos lixiviados das amostras de serpentinito alto atacadas com ácido fosfórico em diferentes temperaturas.

2.3.4.2.4 Caracterização das amostras de serpentinito fosfatadas em diferentes temperaturas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas por MEV (Fig.33) sugerem as possíveis alterações morfológicas do serpentinito após o ataque com ácido fosfórico em diferentes temperaturas.

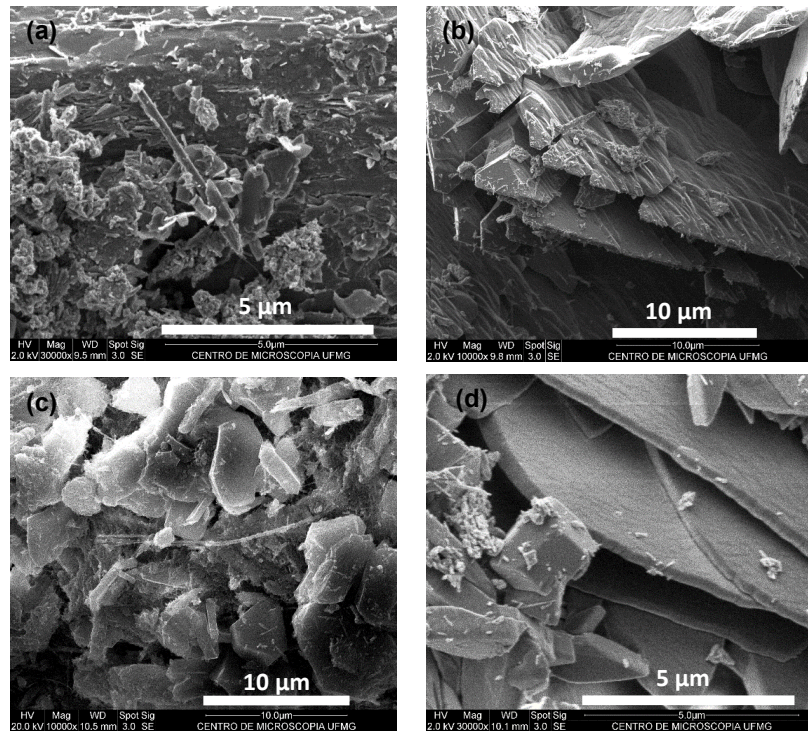


Figura 33 – Imagens obtidas por MEV das amostras (a) TASA 100 P, (b) TASA P 60, (c) TASA P 80, (d) TASA P 100.

Observou-se que, com o aumento da temperatura, parece que há uma tendência de o material apresentar maior quantidade de faces lisas. A estrutura em camadas do material ainda é observada mesmo após o ataque de ácido fosfórico e as mudanças de temperatura.

2.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS CAPÍTULO 2

A rocha serpentinito possui uma composição mineral composta principalmente por silício e magnésio, sendo que o serpentinito alto (SA) possui valores de aproximadamente 36% de MgO, enquanto o serpentinito baixo (SB) possui 26%. A sua composição mineralógica é variada, no entanto, é evidente, por meio da DRX, a presença de três polimorfos, antigorita, lizardita e crisotila, nas duas amostras SA e SB.

A estrutura do serpentinito sofre modificações ao ser atacada com ácido. Essa modificação estrutural é mais notória quando o ataque é feito com ácido sulfúrico, no qual os picos correspondentes aos principais minerais que compõe a rocha (lizardita, antigorita e crisotila) deixam de ser evidentes em algumas condições e amostras. Como exemplo tem-se o colapso da estrutura a partir da amostra SA 50 e da amostra SB 50 na primeira modificação química proposta. Comportamento semelhante foi observado para as amostras submetidas a modificação química 2, nas quais os ataques mais extremos levaram à destruição mais significativa da estrutura do serpentinito.

Notou-se que o ácido fosfórico não consegue modificar a estrutura do serpentinito de forma similar aos ataques em que há a presença de ácido sulfúrico. No caso dos ataques em que têm-se mistura de ácido sulfúrico e ácido fosfórico, a estrutura é colapsada, ao contrário do observado quando o serpentinito é atacado somente com ácido fosfórico a diferentes temperaturas, em que os difratogramas mostraram uma estrutura semelhante ao serpentinito *in natura*. Amostras atacadas com ácido sulfúrico em diferentes condições, como concentração da solução ácida e tempo de reação, tiveram resultados distintos quanto a liberação do magnésio. A amostra atacada com uma solução de ácido sulfúrico a 5% (SA 5) lixiviou 7% de magnésio, já a amostra SA 50 extraiu aproximadamente 36%. Outro fator que contribuiu com o aumento do teor de elementos lixiviados foi o tempo, para atacar 100% de MgO presente na amostra, a amostra SA 25, com um tempo de reação de sessenta minutos extraiu 14% de magnésio, enquanto a amostra TASA 100 com um tempo de reação de 24 horas extraiu 67% de Mg.

O ataque com ácido sulfúrico se mostrou mais eficiente em relação à extração dos elementos na estrutura da rocha ao ser comparado com o ataque com ácido fosfórico em temperatura ambiente. Enquanto o ataque com ácido sulfúrico extraiu aproximadamente 67% de magnésio na amostra TASA 100, o ácido fosfórico sobre as mesmas condições extraiu aproximadamente 16%.

O aumento da temperatura do ataque com ácido fosfórico não se mostrou eficiente na extração de elementos como o ferro, em que os teores lixiviados permaneceram praticamente constantes (~0,24%). Para o magnésio, os teores lixiviados foram 17,51% para a amostra tratada a temperatura de 40°C e para a amostra submetida a 60° C, o teor foi 17,86%.

Para uma ideia geral da extração de magnésio nas diferentes condições estudadas, a seguir é preparada uma tabela (Tabela 17), enumerando os dados para comparação. Na tabela a seguir também é possível observar a relação Si/Mg presente nas amostras de serpentinito alto e baixo *in natura* e após os ataques com ácidos sob diferentes condições calculado através dos resultados obtidos pela FRX.

Tabela 17 – Porcentagem de magnésio extraído e relação Si/ Mg das amostras de serpentinito após ataque ácido sob diferentes condições.

Amostra	% MgO a ser atacado	Temperatura da reação	Tempo de reação (h)	% Mg extraído	Relação Si/Mg
SA	--	---	---	2,0	0,74
SA 5	21	Ambiente	1	7,0	0,85
SA 25	100	Ambiente	1	13,97	0,87
SA 50	100	Ambiente	1	36,35	1,63
SA 75	100	Ambiente	1	7,77	1,72
SA 100	100	Ambiente	1	0,50	---
TASA 15	15	Ambiente	24	9,11	0,92
TASA 25	25	Ambiente	24	11,60	1,09
TASA 50	50	Ambiente	24	30,52	1,97
TASA 100	100	Ambiente	24	67,07	2,09
SB	---	---	---	1,62	1,40
SB 5	29	Ambiente	1	3,82	1,61
SB 25	100	Ambiente	1	4,04	1,35
SB 50	100	Ambiente	1	12,45	2,41
SB 75	100	Ambiente	1	27,16	3,49
SB 100	100	Ambiente	1	0,55	---
TASB 15	15	Ambiente	24	5,66	1,95
TASB 25	25	Ambiente	24	10,5	0,78

TASB 50	50	Ambiente	24	11,47	0,78
TASB 100	100	Ambiente	24	58,42	0,75
TASA 100P	100	Ambiente	24	2,41	0,96
TASA 50P50S	100	Ambiente	24	24,25	0,71
TASA 25P75S	100	Ambiente	24	82,89	1,35
TASA 75P25S	100	Ambiente	24	33,78	0,71
TASA P 40	100	40	1	17,51	0,67
TASA P 60	100	60	1	17,86	0,67
TASA P 80	100	80	1	12,86	0,64
TASA P 100	100	100	1	16,0	0,61

Os teores de magnésio extraídos das amostras diferem entre si, quando submetidos a diferentes condições de reação.

Para as amostras que foram atacadas com ácido sulfúrico para reagirem com diferentes teores de óxido de magnésio, observou-se que a lixiviação foi mais significativa nas amostras TASA 100 (67%), para o serpentinito alto e TASB 100 (58,5%), para serpentinito baixo. A maior extração do magnésio ocorreu na amostra atacada com a mistura de ácido sulfúrico e ácido fosfórico (TASA 25P75S), chegando a lixiviar 82,9% do magnésio total. Esse resultado significativo ocorreu possivelmente pelo fato de o tempo de reação da amostra com o ácido sulfúrico ter se sucedido por 48 horas.

Avaliando a relação Si/ Mg para os tratamentos com ácido sulfúrico no serpentinito alto e no serpentinito baixo verificou que ocorre um aumento nessa relação, mostrando assim que o teor de magnésio presente na rocha sofre uma diminuição, podendo estar sendo lixiviado para a fase aquosa como verificado pela absorção atômica, ou estar ocorrendo a formação de novos compostos contendo magnésio que não foram identificados pelas caracterizações realizadas.

Observou-se o ataque a rocha de serpentinito alto utilizando ácido fosfórico de modo a reagir com 100% de MgO presente na rocha em diferentes temperaturas não alterou de forma significativa o teor de magnésio extraído e a relação Si/ Mg se manteve praticamente constante após a reação.

Através das caracterizações realizadas foi possível observar as alterações químicas sofridas pela rocha serpentinito quando atacada com ácido sulfúrico e ácido fosfórico sob diferentes condições, de modo que se conseguiu extrair o magnésio presente na rocha para aplicações na agricultura e em áreas degradadas por atividades mineradoras através da revegetação.

A eficiência de extração do magnésio neste estudo foi atribuída principalmente ao ácido sulfúrico, uma vez que as amostras sulfatadas apresentaram resultados mais significativos em relação aos dados obtidos das amostras atacadas com ácido fosfórico. Esses resultados corroboram com o apresentados na literatura, como os estudos de TEIR et al. (2007) e FAN (2004), que compararam diferentes ácidos e sob diferentes condições para a extração de magnésio, mostrando que a maior eficiência de magnésio extraído ocorreu quando a rocha foi atacada com ácido sulfúrico. Nos estudos de TEIR e colaboradores, a extração de magnésio chegou a 100% com ácido sulfúrico, quando submetido a duas horas de reação na temperatura de 70° C. Nos estudos realizados por FAN (2004) a extração de magnésio chegou a 40 % utilizando o ácido clorídrico 1M na temperatura de 70 °C e tempo de reação de 5 h.

2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDER, G.; MERCEDES MAROTO-VALER, M.; GAFAROVA-AKSOY, P. Evaluation of reaction variables in the dissolution of serpentine for mineral carbonation. **Fuel**, v. 86, n. 1-2, p. 273–281, 2007.

ALVES, N. et al. Potencial uso de serpentinito no armazenamento mineral do CO₂. **Quimica Nova**, v. 36, n. 6, p. 773–777, 2013.

ALVES, N. S. M. DE S. Serpentinito como alternativa para carbonatação mineral. [s.l.] **Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul**, 2011.

ARCE, G. L. A. F. Análise de propostas de sequestro mineral de carbono para usinas termolétricas no Brasil. (Tese de Doutorado) Guaratinguetá: **UNESP Univ Estadual Paulista**, 2012.

ASSIS, D. et al : Caracterização do pó de pedra sabão produzido em Congonhas (MG) para aproveitamento no preparo de compósitos de matriz cerâmica. [2006], 11f. (Trabalho apresentado no 17. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**,2006, Foz do Iguassu,PR).

ASSIS, D. et al. Caracterização do pó de pedra sabão produzido em Congonhas (MG) para reaproveitamento no preparo de compósitos de matriz cerâmica. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Foz do Iguaçu, Paraná, 15 a 19 de novembro de 2006.

BERGMANN,M. et al.: Rochagem: viabilizando o uso sustentável dos descartes de mineração no distrito mineiro de Ametista do Sul(DMAS),RS,Brasil. **1º Congresso Brasileiro de Rochagem**,Brasília,DF,setembro de 2009.

BERNIER, L. The potential use of serpentinite in the passive treatment of acid mine drainage: batch experiments. **Environ Geol.** (2005) 47: 670-684.

BERNI, R. e PRABHU, A. Eficiência relativa de fontes de silício no controle de brusone nas folhas em arroz. **Pesquisa agropecuária brasileira**,v. 38,n. 2,p. 195-201,2003.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Agrário. Instrução Normativa nº 1, de 19 de fevereiro de 2009. Dispõe sobre os critérios e procedimentos relativos à concessão, manutenção e uso do selo combustível social. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, n. 37, p. 71-73, 25 fev. 2009.

BROCH,D. et al. Eficiência agronômica da rocha serpentinito na cultura da soja. **Fundação MS para Pesquisa e Difusão de Tecnologias Agropecuárias**, Maracaju, Mato Grosso do Sul, safra 2010/2011.

BUTT, D. P. *et al.* The kinetics of binding carbon dioxide in magnesium carbonate. 23rd **International Technical Conference on Coal Utilizations and Fuel Systems**, n. JULY1998.

CAMPOS, L. Talco e pirofilita. **Balanco mineral brasileiro** 2001, p.1-19.

CARMIGNANO, O. R. D. R. Sustentabilidade Socioeconômica Ambiental. **Ouro Preto (Dissertação): Universidade Federal de Ouro Preto**, 2014.

CHAVES, L. et al. Escória de siderurgia e calcário na correção da acidez do solo e na disponibilidade de cálcio, magnésio e fósforo. **Revista Caatinga**, Vol 21, N. 5, p. 75-82, dezembro de 2008.

Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. 1996. An introduction to the rock-forming minerals, 2a ed, **Longman**. Hong Kong, 695p.

Demichelis, R. et al. Serpentine polymorphism: a quantitative insight from first-principles calculations. **Royal Society of Chemistry** (2016).

DNPM. **Anuário Mineral Brasileiro**. Brasília: Ministério das Minas e Energia, 2010.

DNPM. **Sumário Mineral**. Brasília: Ministério das Minas e Energia, 2014.

FAN, L.; Park, A. CO₂ mineral sequestration: physically active dissolution of serpentine and pH swing process. **Elsevier, ChemicalEngineering Science**, 59(2004), 5241 – 5247.

FEDOROCKOVÁ;A.;RASCHMAN,P.Effects of pH and acid anions on the dissolutions kinetics of MgO. **Chemical Engineering Journal**,v.143,2008.

Frost, K.A. Evans, S.M. Swapp, J.S. Beard, F.E. **Mothersole**The process of serpentinization in dunite from New Caledonia **Lithos**, 178 (2013), pp. 24-39.

GLADIKOVA, L.A. et al. Production of magnesium oxide from solutions formed by acid processing of serpentinite. **Russian Journal of Applied Chemistry**,(2008), Vol 81, 889-891.

Gretta et al.; Influence of physicochemical properties of Brazilian serpentinites on the leaching process for indirect CO₂ mineral carbonation. **Hydrometallurgy**. v. 169, p.142, 2017.

ISMAEL, I. S. Characterizations of some Egyptian serpentinite used as ornamental stones. SpringerLink(MetaPress), **Chin J. Geochem.** (2008)27: 140-149

LACKNER, K. S. et al. **Carbon dioxide disposal in carbonate minerals.** Energy, v. 20, n. 11, p. 1153–1170, jan. 1995.

MAROTO-VALER, M. M. *et al.* Activation of magnesium rich minerals as carbonation feedstock materials for CO₂ sequestration. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 14-15, p. 1627–1645, 2005.

MELAMED, R. Implicações das interações físico-químicas no manejo de fertilizantes para sistemas de produção agrícola em solos tropicais. In: LAPIDOLOUREIRO, F. E. V.; MELAMED, R.; FIGUEIREDO NETO, J. (Ed.). Fertilizantes: agroindústria e sustentabilidade. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2009. p. 139-147.

MELAMED, R.; GASPAR, J.; MIEKELEY, N. Pó-de-rocha como fertilizante alternativo para sistemas de produção sustentáveis em solos tropicais. Rio de Janeiro: CETEM, 2007. 24 p. (Série Estudos e Documentos. Versão Provisória, SED-72).

MELO, G. C. B. DE; CORTELETTI, R. C.; ZAIDAN, S. Aproveitamento do rejeito da rocha serpentinito. In.: ICTR 2004 - **Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável.** Anais Florianópolis: 2004

OLAJIRE, A. A. A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO₂. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 109, p. 1–29, 2013.

PÁDUA, Eduane José de. Rochagem como adubação complementar para culturas oleaginosas. Dissertação (mestrado) – **Universidade Federal de Lavras**, 2012.

PARK, A. H. A.; FAN, L. S. CO₂ mineral sequestration: Physically activated dissolution of serpentine and pH swing process. **Chemical Engineering Science**, v. 59, n. 22-23, p. 5241– 5247, 2004.

PINTO, P. C. DE C.; YOSHIDA, M. I.; CARMIGNANO, O. R. Caracterização química da rocha serpentinito de Nova Lima/MG.In.: **33a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**. Anais. Águas de Lindóia: SBQ, 2010.

QUEIROGA, N. C. M. DE *et al.* **Rochas e Minerais Industriais** - CETEM/2005 4. Amianto. p. 85–106, 2005. STEEL, K. M. *et al.* Conversion of CO₂ into mineral carbonates using a regenerable buffer to control solution pH. **Fuel**, v. 111, p. 40–47, 2013.

RASCHMAN, P; FEDOROCKOVÁ, A; SUCIK, G. Thermal activation of serpentine prior to acid leaching. **Hydrometallurgy**. Volume 139, July 2013, Pages 149-153.

RAMOS, B. Z; TOLEDO, J. P. V. F; LIMA, J. M; SERAFIM, M. E; BASTOS, A. R. R; GUIMARÃES, P. T. G; COSCIONE, A. R. Doses de gesso em cafeeiro: influência nos teores de cálcio magnésio potássio e pH na solução de um Latossolo Vermelho Distrófico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 37, n. 4, p. 1018-1026, jul./ago. 2013.

RAYMUNDO, V; NEVES, M. A; CADOSO, M. S. N; BREGONCI, I. S; LIMA, J. S. S; FONSECA, A. B. Resíduos de serragem de mármore como corretivos da acidez do solo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Campina Grande, v. 17, n. 1, p. 47-53. 2013.

RUSSEL, J. B.; Química Geral, **McGraw-Hill**, 1981.

SCHNEIDER, C. Utilização de crisotila modificada quimicamente como carga em polietileno de alta densidade. Tese (doutorado em química) - **Instituto de química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre, 2008.

SOUZA, F. N. S. *et al.* Potencial de rejeito mineral na produção de grãos. In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM**, 1. 2010, Brasília. Anais. Planaltina: EMBRAPA Cerrados, 2010. p. 289-295.

SOUZA FILHO, L. F. S. *et al.* Eficiência de um flogopitito como fonte de potássio para o desenvolvimento inicial do mamoeiro. **Espaço & Geografia**, Brasília, v. 9, n. 2, p. 215-229, 2006.

TAVARES, E. G. B. *et al.* Potencial de Aplicação dos Serpentinóis como Insumo na Agricultura Sustentável.In.: **XVII Jornada de Iniciação Científica** – CETEM. Anais. Rio de Janeiro: 2009

TEIR, S. *et al.* Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO₂. **International Journal of Mineral Processing**, v. 85, n. 1-3, p. 1–15, 2007b.

TEIR, S. *et al.* Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. **International Journal of Mineral Processing**, v. 83, n. 1-2, p. 36–46, 2007c.

TEIR, S. *et al.* Fixation of carbon dioxide by producing hydromagnesite from serpentinite. **Applied Energy**, v. 86, n. 2, p. 214–218, 2009.

TEIXEIRA, A. M. S. *et al.* Caracterização Da Rocha Serpentinol Para Aplicação Como Corretivo De Solos Ácidos.In. : **XXIII ENTMM**. Anais.Gramado: 2009.

THEODORO, S. *et al.* Mecanismos para disponibilização de nutrientes minerais a partir de processos biológicos. **Anais do I Congresso Brasileiro de Rochagem**, Capítulo 19, Embrapa, 2009.

VIEIRA, Kely Regina Maximo. Estudo da reação de dissolução de serpentinitos brasileiros para uso em processo de captura de carbono. Dissertação (Mestrado) – **Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá**, 2016.

WAGNER, E. *et al.* Pre-Hispanic Workshop of Serpentinol Artifacts, Venezuelan Andes,And Possible Raw Material Source. **Science**, Vol 175, (1972) 888-890.

ZAIDAN, S. Aproveitamento do rejeito da rocha serpentinitol da mina de Cana-Brava. Dissertação (Mestrado em Saneamento,Meio Ambiente e Recurso Hídricos) –**Escola de engenharia**, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.

CAPÍTULO 3

Estudo do serpentinito modificado como fertilizante em cultivo inicial de milho em casa de vegetação

RESUMO

A escassez de fontes para a fertilização do solo para a agricultura tem levado a estudos para a busca de novas fontes alternativas. Exemplo seria a aplicação de rochas moídas no solo, a chamada rochagem, incorporando gradativamente nutrientes essenciais para as plantas. Neste estudo avaliou-se o uso da rocha serpentinito contendo alto teor de MgO (36%), como fertilizante em cultivo de milho em casa de vegetação. O serpentinito usado neste experimento foi sulfatado de modo a reagir com diferentes proporções de óxido de magnésio e, em seguida, foi incorporado hidróxido de amônio para a correção do pH do material obtido. O experimento foi conduzido em casa de vegetação, com cinco tratamentos no total, entre eles o controle. Foram 28 dias de acompanhamento e, no final, foram avaliadas variáveis morfofisiológicas como comprimento da parte aérea, largura da maior folha, massa seca e fresca da parte foliar e da raiz e os teores de nutrientes disponíveis nas plantas, como magnésio, cálcio, cromo e alumínio. No solo, avaliou-se se os tratamentos com serpentinito modificado foram capazes de incorporar nutrientes como cálcio e magnésio. Observou-se, através da avaliação dos resultados, que o serpentinito modificado contribui para a incorporação de magnésio no solo. Todas as plantas que foram submetidas aos tratamentos com a rocha sulfatada apresentaram maior teor de magnésio, destaque para o tratamento TASA 15, seguido do TASA 25. Em relação à incorporação de magnésio no solo, o tratamento TASA 25 foi o mais eficiente em disponibilizar esse nutriente, seguido do tratamento TASA 15. Os resultados se mostraram satisfatórios, sendo o serpentinito modificado capaz de incorporar magnésio ao solo e influenciando de forma positiva no crescimento das plantas de milho.

3.1 INTRODUÇÃO

A busca por fontes alternativas de fertilização e correção do solo tem sido cada vez mais constante, devido ao risco de escassez das fontes não renováveis utilizadas atualmente (PRATES et al. 2014). Como alternativa tem-se como exemplo o lodo proveniente de estações de tratamento de água, escórias de siderurgias e rejeitos da lixiviação química do caulim (PRADO e FERNANDES, 2000; PRADO et al. 2004; SILVEROL e FILHO, 2007; RIBEIRO et al. 2007). Outra opção seria o uso de rochas, que consiste em uma técnica de fertilização natural que, além de corrigir a acidez do solo, contribui com a reposição dos nutrientes (TEIXEIRA et al. 2009).

A rocha serpentinito por apresentar em sua composição altos valores de magnésio, apresentando teores de até 42% de MgO (PRATES et al. 2014), tem sido alvo de estudos de diversos autores, como possibilidade de uso do pó da rocha na agricultura, podendo contribuir no balanceamento da relação Ca/Mg do solo (SOUZA et al. 2007). É também uma fonte alternativa para a fertilização das plantas devido à presença significativa do silício, em torno de 44% de SiO₂, em sua estrutura, favorecendo, portanto, a reposição desse mineral no solo, que por sua vez favorece o desenvolvimento de microrganismos que podem produzir ácidos húmicos, o que vem a contribuir para uma disponibilidade dos nutrientes de forma mais equilibrada (PRATES et al. 2014).

Estudo feito por CARMIGNANO (2014), avaliou o aproveitamento da rocha serpentinito como repositores de nutrientes para solos no uso da produção agrícola, no qual o resultado apresentado para a cultura da soja se mostrou satisfatório. BERNI (2003), KONDORFER (2003) também avaliaram o uso do serpentinito na agricultura como fonte de silício e magnésio. PRATES et al. (2014) estudaram o efeito da aplicação do serpentinito associado à torta de mamona para a produção e acúmulo de nutrientes na cultura do cambre.

Outra aplicação do serpentinito seria a correção da acidez de solos, TEIXEIRA et al. (2009) e THEODORO et al. (2009) afirmam que as rochas potencializam a ação biológica, propondo a adição de rochas a material orgânico, criando um produto por compostagem, os agrominerais.

O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Brasil, 2006) define como corretivos de acidez, produtos que além de promover a correção da acidez do solo, fornecem cálcio e/ou magnésio.

Para a utilização de novas fontes de insumos agrícolas é necessário avaliar as características químicas e físicas. A legislação estabelece, de acordo com as características de cada material, as especificações quanto ao seu poder de neutralização: a soma das percentagens dos óxidos de cálcio e magnésio determinado pelo método de espectrofotometria de emissão óptica (Ca, Mg); e o poder relativo de neutralização total, calculado conforme o método analítico oficial (Brasil, 2007).

No caso o pó de rocha para ser usado na agricultura, deverá ser classificado quanto a sua periculosidade e solubilidade, conforme as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 1004). CARMIGNANO (2014) realizou os testes de lixiviação no serpentinito, sendo que os resultados encontrados mostram que o resíduo foi considerado não perigoso. Já o ensaio de solubilização permitiu concluir que o material foi considerado inerte, chegando à conclusão que o serpentinito não tem a capacidade de contaminar o solo.

O uso de insumos minerais deve ser planejado, em decorrência da sua composição química, de modo que aplicações em excesso podem implicar em um desequilíbrio nutricional e o acúmulo de componentes indesejáveis no solo (MOREIRA et al. 2006). TEIXEIRA et al. (2009) mostram em seus estudos que o serpentinito age como corretivo de solos, no entanto ele deve ser analisado com maior cuidado do ponto de vista econômico por possuir teor médio de magnésio superior ao teor de calcários, além de apresentar outros nutrientes de grande importância para as plantas.

O objetivo deste trabalho foi acompanhar a influência do desenvolvimento do milho a partir do uso do serpentinito modificado, avaliando as características morfofisiológicas e a absorção dos nutrientes pela planta e pelo solo.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1 Área de estudo

Neste estudo foram utilizadas as amostras sulfatadas obtidas na Modificação Química 2: Sulfatação para o ataque do MgO. O experimento foi conduzido na Universidade Federal de Viçosa – *Campus Florestal* (UFV-CAF), situada no município de Florestal, no viveiro do Setor de Floricultura da UFV-CAF.

3.2.2 Delineamento experimental

O ensaio consistiu em cinco tratamentos em blocos casualizados com cinco repetições. Sendo (i) O controle, contendo o solo e as sementes de milho; (ii) cinco vasos com o solo e a amostra TASA 15; (iii) cinco vasos com solo e com a amostra TASA 25; (iv) cinco vasos com o solo e o serpentinito TASA 50; (v) cinco vasos com o solo e o serpentinito TASA 100.

O material aplicado no solo foi obtido por meio de sulfatação do serpentinito alto, sendo que a quantidade de ácido adicionada equivaleria à quantidade de MgO a ser atacada. Sendo TASA 15, o ácido adicionado reagiria com 15 % de MgO presente na amostra, TASA 25, para 25% de MgO, TASA 50 e TASA 100, para atacar 50 e 100% de MgO, respectivamente. O pH dos materiais sólidos obtidos ao final da sulfatação foram corrigidos com hidróxido de amônio, para valores entre 5,5 e 6,5.

3.2.3 Preparo do solo utilizado

Foi selecionado o solo pó de café, classificado como Latossolo Vermelho distrófico (EMBRAPA,2013), retirado da LMG 818, Km 5-Florestal.

Realizaram-se análises do solo seguindo a metodologia aplicada pela EMBRAPA (1997) para avaliar a sua composição, características e classificação do solo. Os resultados foram: pH 4,71; (P 0.5 K 22) mg/dm³; (Ca 0.0, Mg 0.06, Al 0.23, H+Al 3,76, SB 0.12, CTC(t) 0.35, CTC(T) 3.88) cmolc /dm³; V 3, m 67 %.

3.2.4 Plantio do milho usando serpentinito modificado

Para a execução do plantio do milho, o solo foi preparado, peneirado em malhas inferiores a 2 mm e irrigado dois dias antes do plantio e daí em diante com água suficiente para saturar 25% dos poros. A dose selecionada de fertilizante a ser adicionada foi a que equivaleria a 30 kg/ha de magnésio. A massa de serpentinito aplicado no solo variou para cada tratamento, considerando a disponibilidade de 500 mg de magnésio por planta presente no vaso. A semente de milho selecionada foi a AG 1051, que possui características interessantes como flexibilidade de plantio em todas as regiões do Brasil, alto potencial de produção de matéria seca, além de reconhecida análise sensorial para milho cozido.

Em cada vaso foram colocadas de 5 a 6 sementes de milho e aproximadamente 1 kg de solo. Nos tratamentos com serpentinito modificado, a massa do material foi adicionada juntamente com solução de cloreto de amônio, para corrigir o teor de nitrogênio nas amostras. A adição do cloreto de amônio se deve ao fato do material de serpentinito modificado ter tido seu pH corrigido entre 5,5 e 6,5 com amônia, sendo que as amostras que foram tratadas com maior quantidade de ácido sulfúrico tiveram que receber uma maior quantidade de amônia para a correção do seu pH.

Para que o nitrogênio não influenciasse na avaliação do crescimento do milho, os vasos receberam solução de cloreto de amônio afim de que todos ficassem com a mesma quantidade de nitrogênio. Após 15 dias de incubação, foram retiradas as plantas do vaso, de modo que em cada vaso permanecessem duas plantas de milho para serem acompanhadas por mais 13 dias. As plantas eram regadas sistematicamente todos os dias.

3.2.5 Análise das variáveis

Após 28 dias de experimento foram avaliadas variáveis de crescimento (morfofisiológicas) e análise de absorção de nutrientes, como descritas a seguir.

3.2.5.1 Avaliações morfofisiológicas

Com auxílio de uma régua milimétrica de 30 cm, foi medido o comprimento da parte aérea, medindo da base da planta até a última folha expandida, a largura da maior folha, além da contagem do número de folhas da planta 1 e da planta 2. Após a coleta da parte aérea, determinou-se massa fresca foliar em balança analítica. As raízes das plantas de milho foram lavadas em água corrente, a fim de retirar o excesso de solo preso e, em seguida, foram pesadas, informando a massa fresca radicular. Após a pesagem, a parte aérea e a raiz foram secas em estufa com circulação de ar a 65°C, durante 72 horas. Após esse período determinou-se a massa seca usando balança analítica

3.2.5.2 Teores de nutrientes

Os teores de magnésio e de outros nutrientes, como cromo, alumínio, ferro e cálcio, foram determinados usando digestão via úmida com ácido sulfúrico e água oxigenada (TEDESCO et al. 1995) da massa seca total do material. Após a digestão, as amostras foram quantitativamente transferidas para balão volumétrico aferidas de 50 mL e diluídas usando água destilada. O teor de magnésio e dos demais nutrientes foi determinado por meio de absorção atômica realizado no Departamento de Química da UFMG, usando o aparelho de Espectrômetro Varian Modelo AA740 FS.

3.2.5.3 Análise do solo após tratamento com serpentinito

A fim de estudar o teor de magnésio que possivelmente permaneceu no solo e de outros nutrientes após o plantio do milho, analisou-se o solo seguindo a metodologia oficial aplicada pela EMBRAPA (1997).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Análises morfofisiológicas

Para avaliar a influência dos diferentes tratamentos aplicados, analisaram-se as características morfofisiológicas das plantas de milho submetidas ao estudo.

A primeira variável analisada foi o comprimento da parte aérea das plantas ao final do experimento. Em cada vaso foram deixadas duas plantas de milho até o fim do experimento. Como cada tratamento foi realizado em repetições com 5 vasos, os resultados expressos é a média obtida por planta de cada tratamento, seguido da média do número total de plantas.

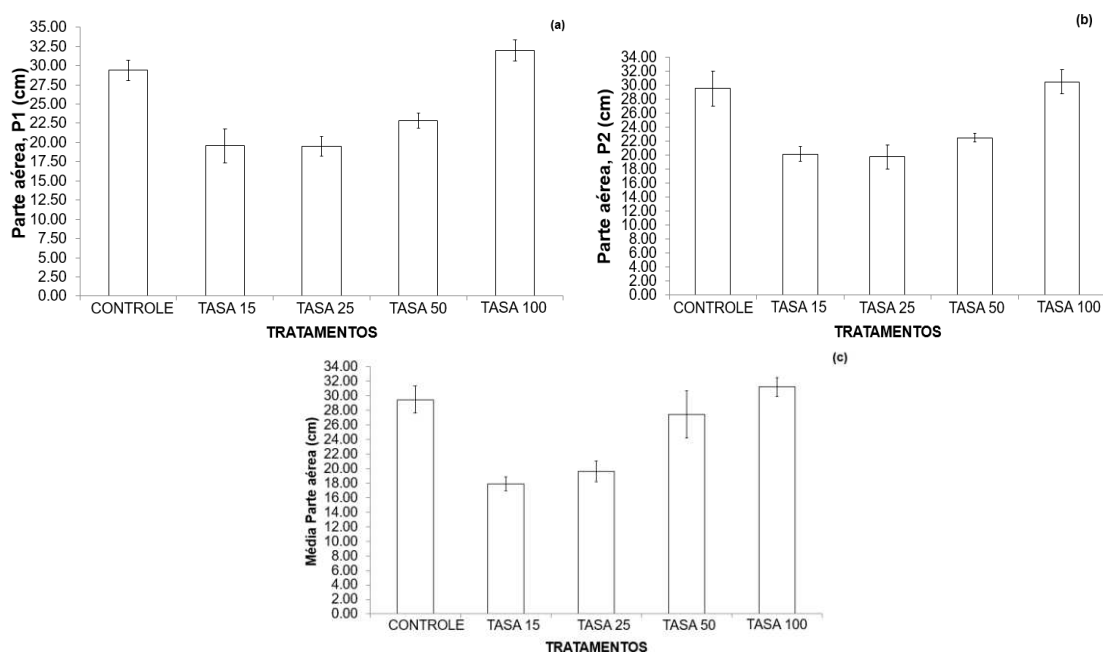


Figura 34 – Gráficos de comprimento da parte aérea (cm) das plantas de milho; (a) Comprimento da parte aérea (cm) da planta um; (b) Comprimento da parte aérea (cm) da planta dois; (c) Média do comprimento da parte aérea (cm).

O maior comprimento médio da parte aérea foi verificado no tratamento no qual se aplicou o material TASA 100 (31,23 cm). Pode-se observar que o comprimento alcançado foi um pouco maior que o controle (29,49 cm). Para os demais tratamentos, comprimentos menores foram encontrados, sendo que para

o vaso no qual foi aplicado o material TASA 15, o comprimento médio foi 17,87 cm; para TASA 25, 19,63 cm; e TASA 50 27,46 cm.

O comprimento da parte aérea do milho, de acordo com BARROS et al. (2014) está relacionado a condições adversas, entre elas climáticas, do próprio híbrido, do fornecimento adequado de água à planta, das características do solo e da fertilidade do mesmo, além da disponibilidade de nutrientes. Dessa forma, sugere-se que os tratamentos TASA 15, TASA 25 e TASA 50 não conseguiriam fornecer de forma eficiente os nutrientes para o solo, uma vez que apresentaram desenvolvimento da parte aérea inferior ao controle.

Os resultados para o número de folhas das plantas de milho apresentados nos gráficos a seguir (Fig. 35) mostram que não ocorreu diferença significativa entre o controle (4 folhas) e os demais tratamentos. O maior número de folhas foi observado no tratamento TASA 25, com a média de 4,3 folhas por planta. O parâmetro de número de folhas, segundo (TAIZ e ZEIGER, 1991), está relacionado à presença de Ca e K e a disponibilidade de outros nutrientes na solução do solo, principalmente nos períodos iniciais de crescimento.

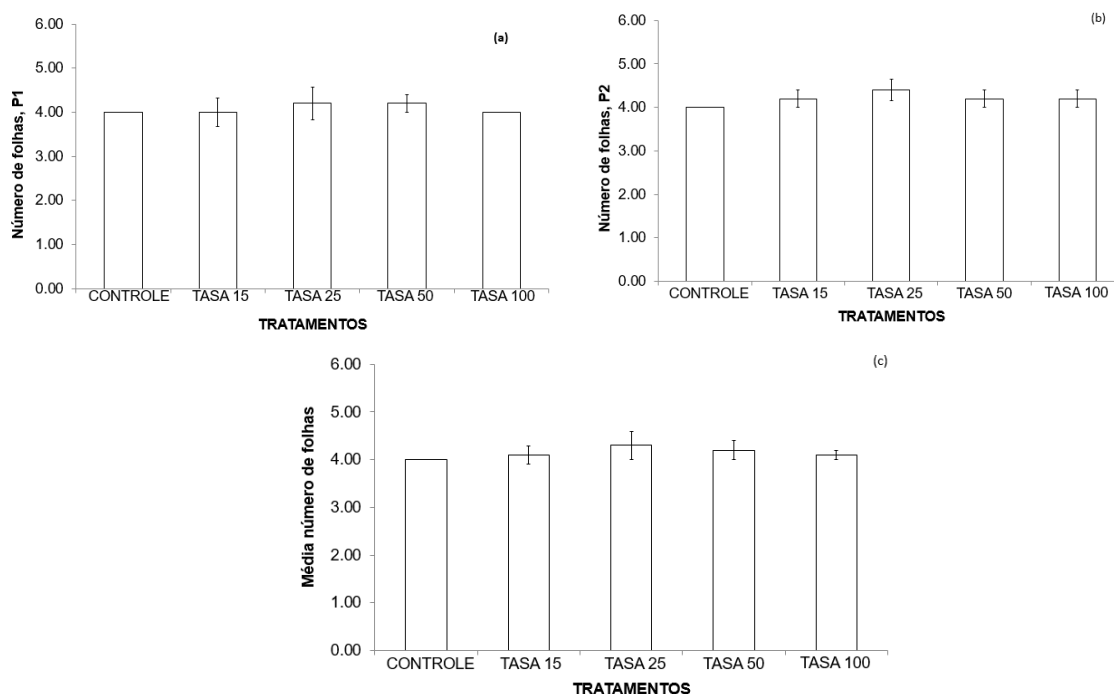


Figura 35 – Gráficos do número de folhas das plantas de milho; (a) Número de folhas da planta um; (b) Número de folhas da planta dois; (c) Média do número de folhas.

A largura da maior folha de cada planta foi avaliada, os resultados estão expostos no gráfico a seguir.

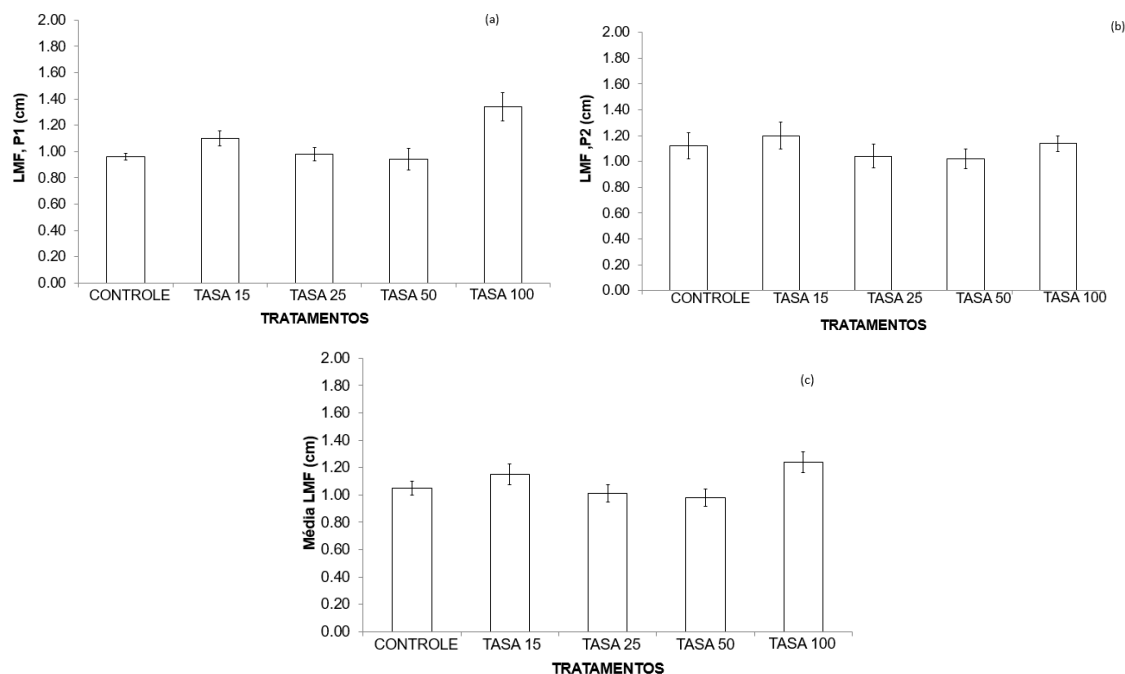


Figura 36 – Gráficos da largura da maior folha; (a) Largura da maior folha da planta um; (b) Largura da maior folha da planta dois; (c) Média da largura da maior folha.

Os vasos que foram submetidos ao tratamento usando o material TASA 100 apresentaram a largura da maior folha superior aos demais tratamentos (1,28 cm), sendo que a sequência observada foi do tratamento TASA 15 (1,15 cm), o controle (1,12 cm), TASA 25 e TASA 50 com larguras de 1,01 cm e 0,98 cm, respectivamente. Esses resultados corroboram com os dados do comprimento da parte aérea, nos quais as plantas tratadas com TASA 100 obtiveram maior comprimento.

Com relação ao parâmetro de massa fresca foliar (Figura 37), as plantas submetidas aos tratamentos usando TASA 15, TASA 25 e TASA 50 apresentaram uma menor biomassa foliar comparada ao controle (1,59 g) e ao tratamento TASA 100 (2,24 g), sendo este último o que obteve a maior massa fresca foliar. Dessa maneira, os demais tratamentos aplicados não tiveram efeito positivo, uma vez que estes não apresentaram resultados significativos em relação ao controle.

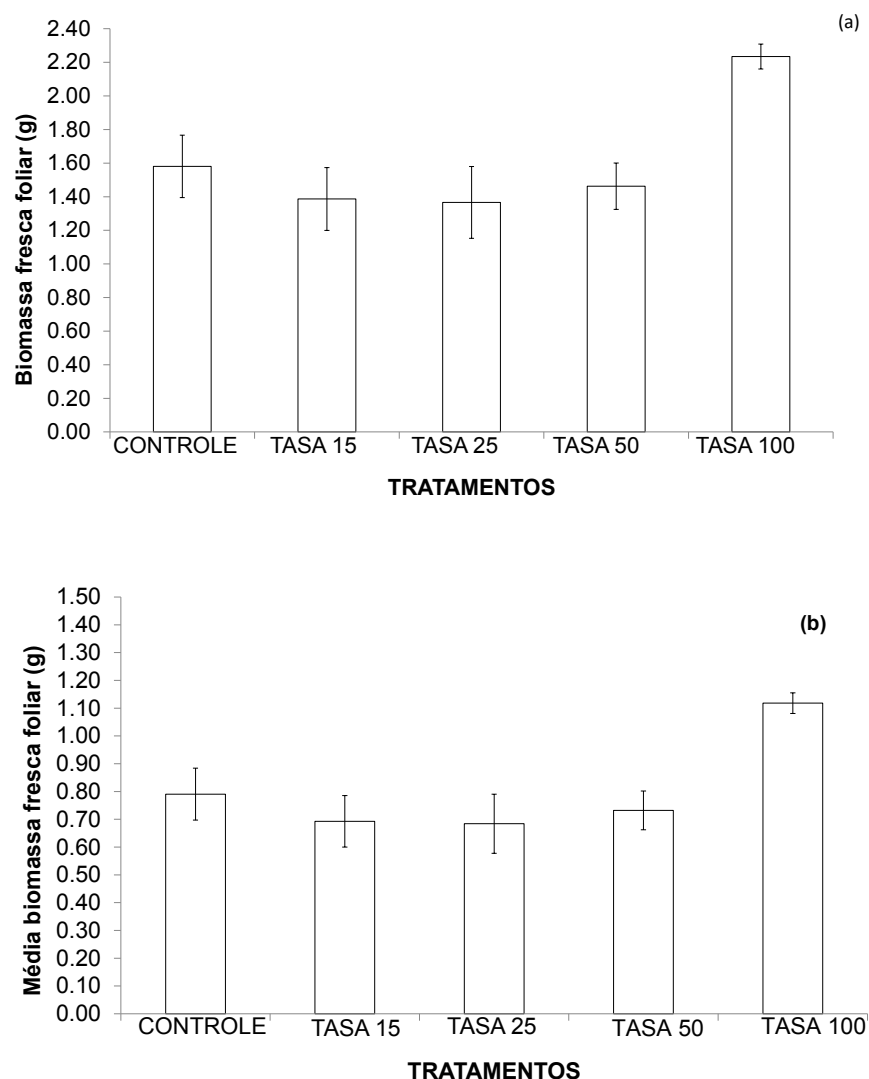


Figura 37 – Gráficos da biomassa fresca foliar; (a) Biomassa fresca foliar (g); (b) Média biomassa fresca foliar (g).

Após a pesagem, a parte foliar da planta de milho foi colocada em estufa por 72 horas, de modo que se obteve a massa seca do material (Fig. 38). A análise da matéria seca é importante, uma vez que a acumulação desse tipo de matéria está relacionada à fotossíntese (BARROS et al. 2014), ou seja, da alimentação da planta. A fotossíntese, por sua vez, está relacionada à presença de clorofila nas folhas, a qual, em sua composição, apresenta magnésio, (ROSSI et al. 2008), composição principal junto ao silício do serpentinito. Verificou-se novamente que somente o tratamento com TASA 100 obteve um resultado superior ao do controle, o que corrobora com os dados já apresentados.

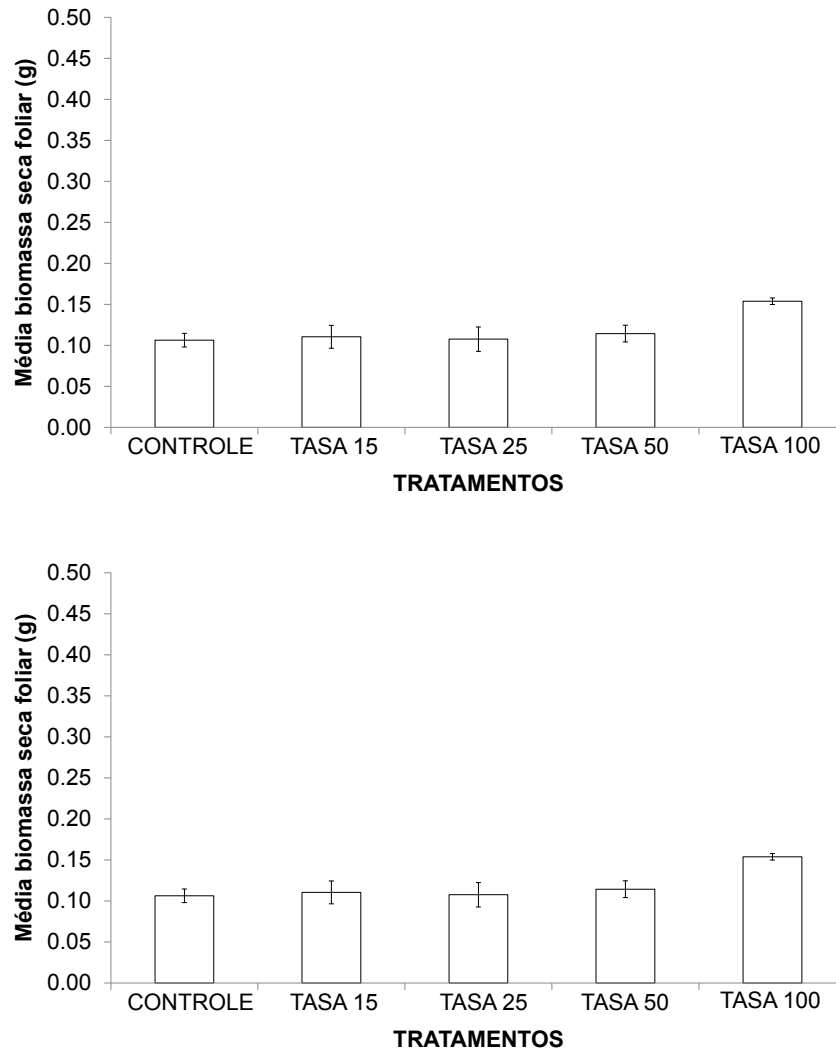


Figura 38 – Gráfico da média da biomassa seca foliar (g).

A parte radicular das plantas foi avaliada quanto às suas massa fresca e massa seca. Os resultados de massa fresca da raiz foram obtidos após a lavagem em água corrente a fim de retirar a terra presa na raiz, secagem em temperatura ambiente e pesagem em balança analítica, conforme apresentado na figura (Fig 39).

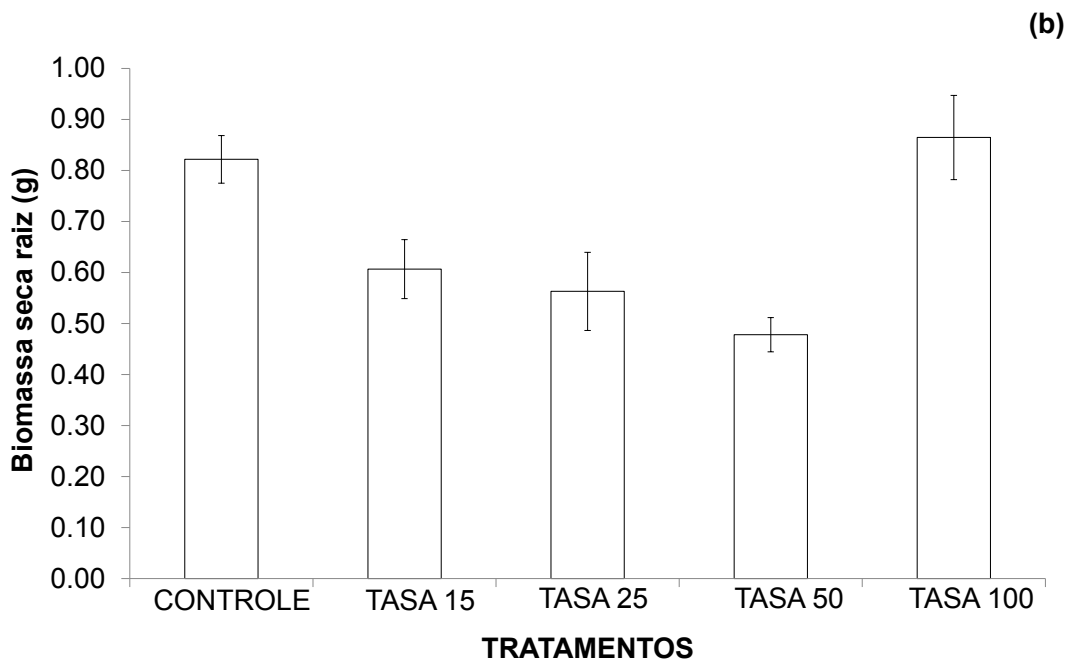
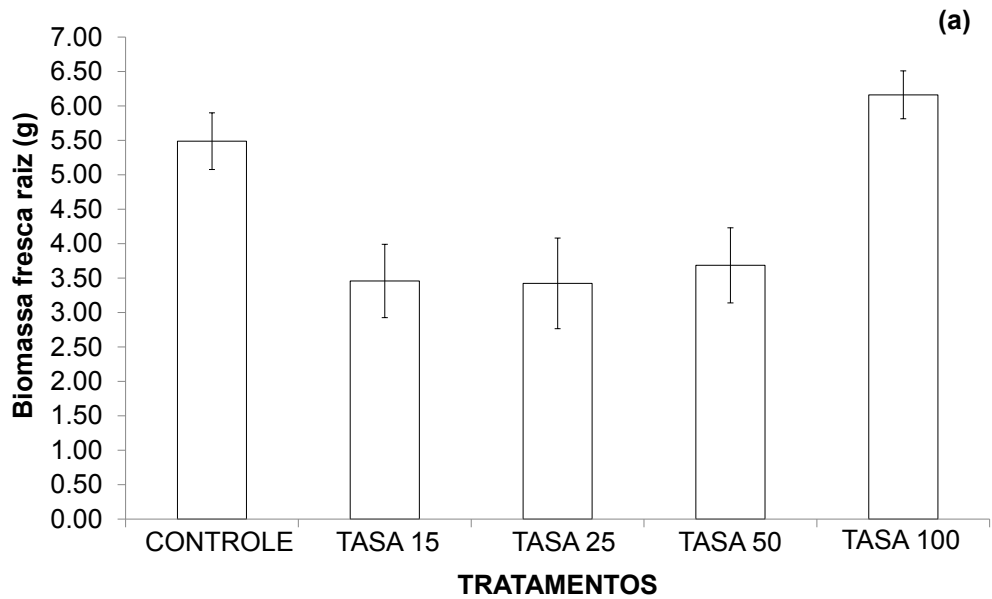


Figura 39 – Gráficos da biomassa radicular; (a) Biomassa fresca da raiz; (b) Biomassa seca radicular.

As plantas submetidas aos tratamentos com os materiais TASA 15, TASA 25 e TASA 50 apresentaram valores de massa fresca radicular e massa seca próximos, de modo que não ocorreu diferença significativa entre esses tratamentos ao analisar esse parâmetro. Entretanto, ao comparar o controle (5,50 g) ao tratamento TASA 100 (6,16 g), observou-se uma diferença de

aproximadamente 10,71% superior para o TASA 100, já para a massa seca valores próximos correspondentes a 0,82 g e 0,87 g para o controle e TASA 100, respectivamente. O estudo da parte radicular é crucial, uma vez que são as raízes que absorvem água e nutrientes, de modo a garantir um equilíbrio entre o crescimento da parte aérea e das raízes (TISSI,2001).

3.3.2 Teores de nutrientes

Os teores de nutrientes (magnésio, cálcio, alumínio, ferro e cromo) estão expressos em conteúdo por planta, levando em consideração a média para cada tratamento.

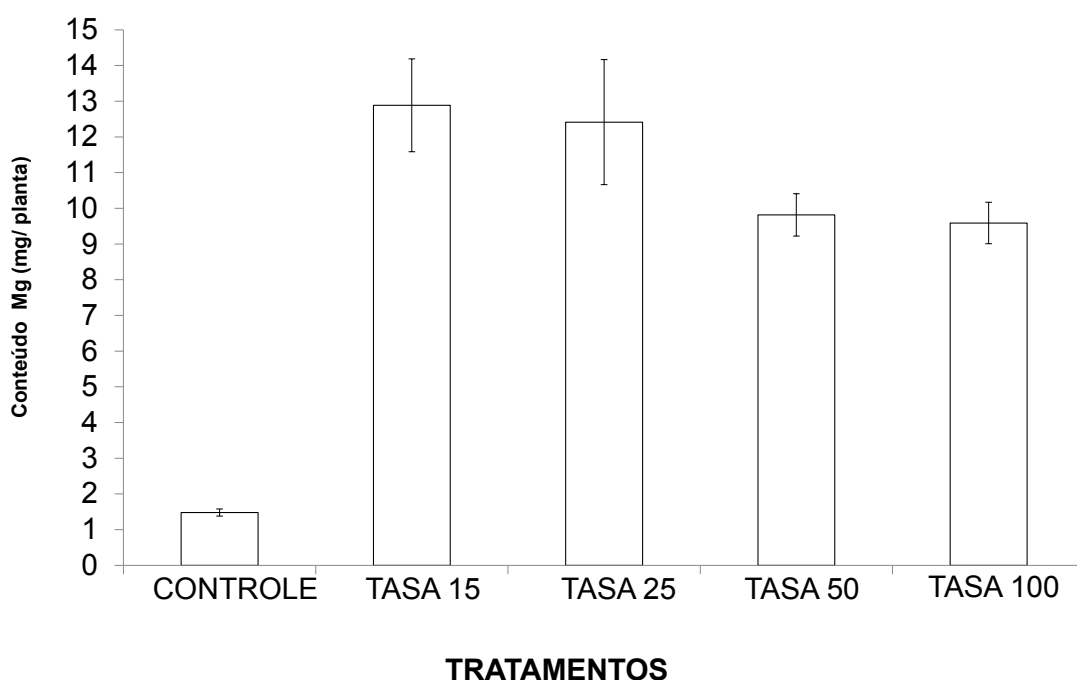


Figura 40 – Gráfico do conteúdo por planta de magnésio (mg / planta).

O teor de magnésio na matéria seca das plantas de milho mostra que o controle apresentou a menor quantidade desse nutriente. Os tratamentos TASA 15 e TASA 25 apresentaram os seguintes teores de magnésio por planta 12,89 e 12,41 mg, respectivamente, não ocorrendo diferença significativa entre esses tratamentos. Já os tratamentos TASA 50 e TASA 100 apresentaram conteúdo por planta de magnésio próximos, 9,82 e 9,58 mg em relação ao total de matéria seca, respectivamente. Esses resultados mostram que o ataque sulfúrico de

modo a reagir com 15% de MgO (TASA 15) foi suficiente para liberar uma quantidade significativa de magnésio, o qual as plantas conseguiram absorver.

Os resultados apresentados através da avaliação morfofisiológica apontaram dados mais expressivos para as plantas tratadas com TASA 100, no entanto, possivelmente não se deve apenas à presença de magnésio. Outros fatores como maior teor de nitrogênio, devido à correção com amônia, maior incidência solar nas plantas desse tratamento, devem também ser considerados.

Outro nutriente analisado foi o cálcio, que junto com o magnésio e o enxofre são denominados macronutrientes secundários. Os dados obtidos mostram que o maior teor de cálcio está presente nas plantas do controle (8,04 mg/planta). Após os tratamentos, esse teor de cálcio nas plantas diminuiu, o que possivelmente mostra que as plantas não conseguiram absorver o cálcio proveniente do serpentinito, deixando-o disponível no solo e/ou no material modificado de serpentinito. É importante ressaltar que tanto o magnésio como o cálcio podem ser fornecidos para a cultura por meio da prática de calagem e devem coexistir em proporções adequadas, de maneira a equilibrar esses dois nutrientes no solo, para o melhor desenvolvimento das plantas (BARROS et al. 2014). Os teores, de acordo com COELHO et al. (2006), na parte foliar das plantas de milho para cálcio e magnésio é de 0,23-0,40 e 0,25-0,40%, respectivamente.

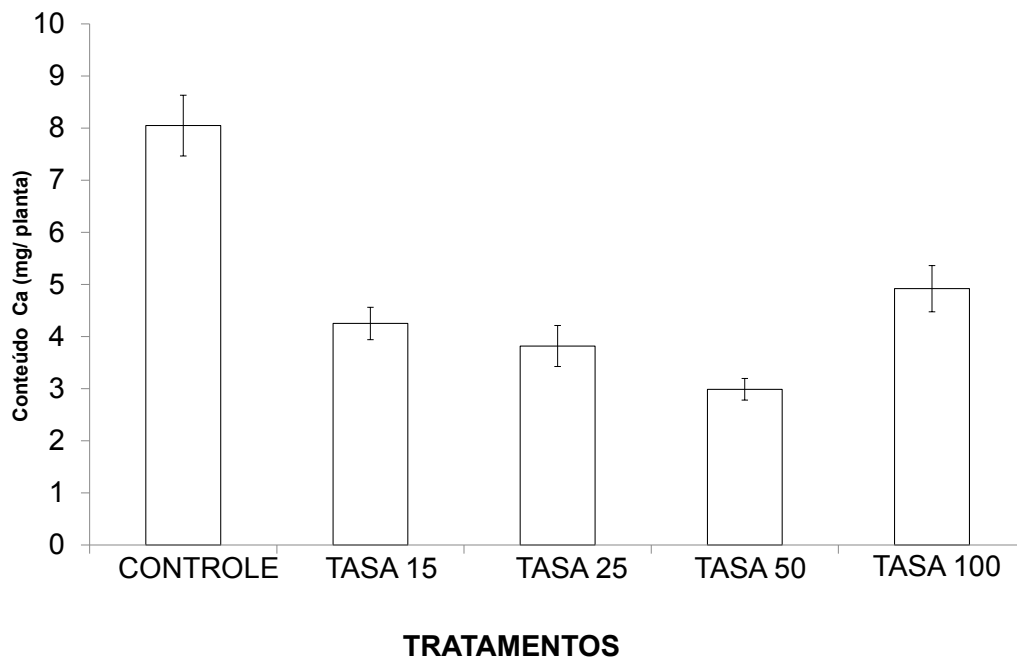


Figura 41 – Gráfico do conteúdo por planta de cálcio (mg / planta).

Em relação ao alumínio (Fig. 42), a sua avaliação para as plantas é de extrema importância, uma vez que esse elemento pode ser bastante reativo no solo. Em condições de pH baixo, o Al^{3+} permanece ligado aos minerais de argila, sendo dissolvido na solução do solo e ficando disponível às raízes (RINCÓN; GONZALES, 1992), tendo efeito tóxico para as raízes. De acordo com CAMBRAIA et al. (1995), na presença de magnésio verificou-se que o alumínio reduz de forma significativa a raiz, o que corrobora com os resultados apresentados, nos quais os tratamentos TASA 15 e TASA 25 apresentaram os maiores teores de magnésio e as menores massas na parte radicular.

Os maiores teores de alumínio foram verificados nos tratamentos em que não foi aplicado nenhum tipo de material, ou seja, o controle e no tratamento TASA 100. Possivelmente pelo fato de não ter sido feito nenhum tipo de correção no solo, no caso do controle (11,01 mg/planta), e este apresentar caráter ácido (pH 4,71), conforme análise química realizada. Para o tratamento TASA 100 (10,38 mg/planta), esse teor de alumínio presente nas plantas possivelmente se deve ao caráter ácido do material e também do alumínio proveniente da composição química do serpentinito que foi atacado.

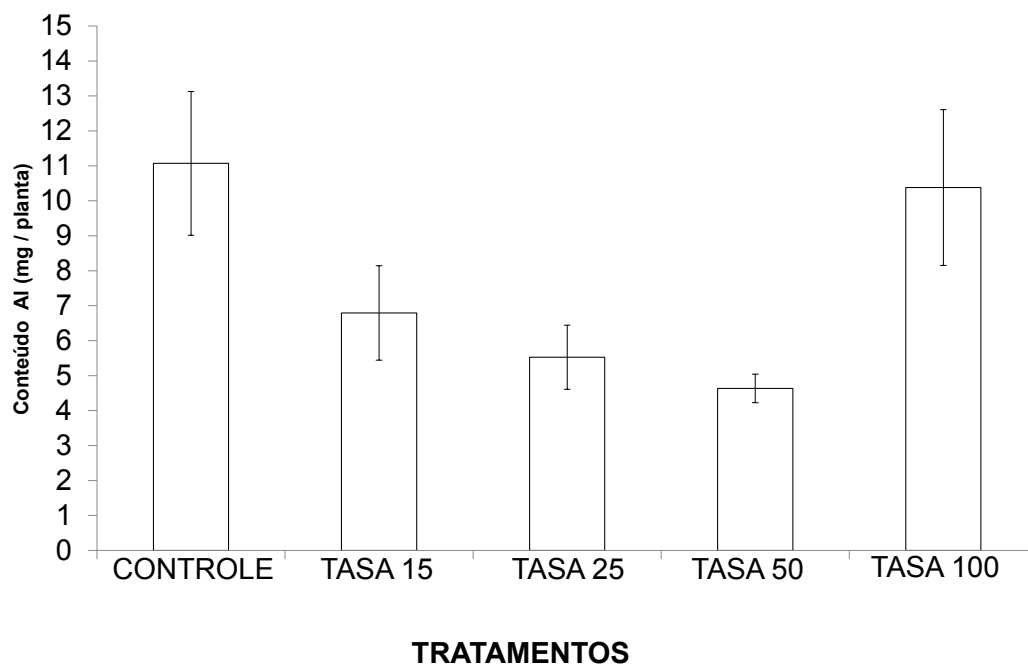


Figura 42 – Gráfico do conteúdo por planta de alumínio (mg / planta).

O gráfico a seguir apresenta os teores de ferro obtidos da matéria seca do milho por meio da análise de absorção atômica.

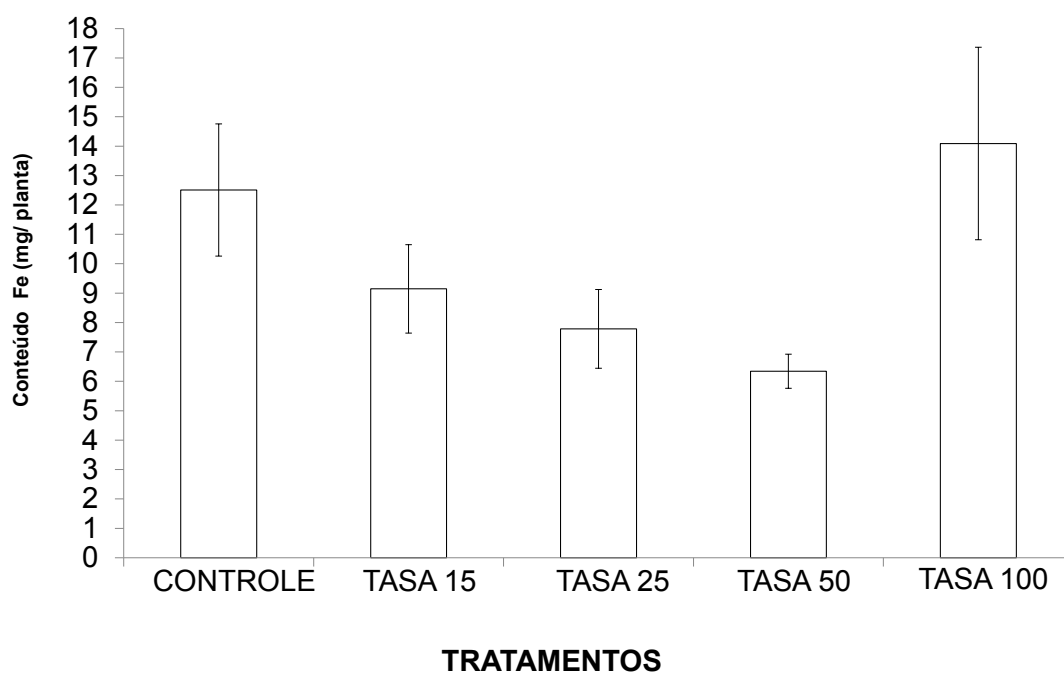


Figura 43 – Gráfico do conteúdo por planta de ferro (mg / planta).

Verificou-se que o conteúdo por planta de ferro é menor em relação ao controle nos tratamentos TASA 15, TASA 25 e TASA 50. O menor teor foi verificado nas plantas tratadas com TASA 50 (6,35 mg/planta). Esse resultado corrobora com o apresentado por CARMIGNANO (2014), no qual a aplicação de serpentinito levou a uma queda no teor de ferro na análise foliar da cultura de soja. O maior teor foi observado para o tratamento TASA 100 (14,1 mg/planta), novamente esse resultado se deve provavelmente ao ferro disponível por meio do ataque ácido sofrido pelo serpentinito.

O ferro, juntamente com o magnésio, aumenta a atividade fotossintética e mantém bom crescimento para altas produtividades. Segundo BARROS et al. (2014), o milho apresenta sensibilidade à deficiência em ferro, podendo causar efeito na desorganização de processos metabólicos. De acordo com COELHO et al. (2006), o teor adequado de ferro, um micronutriente nas folhas de planta de milho, é entre 50-250 ppm.

Na figura a seguir (Fig. 44) são apresentados os teores de cromo presente nas plantas de acordo com cada tratamento

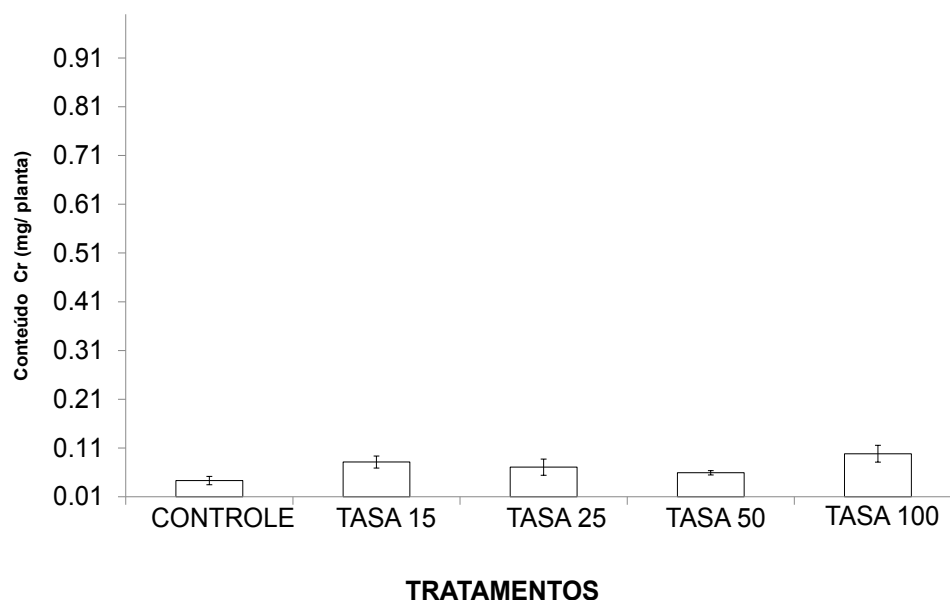


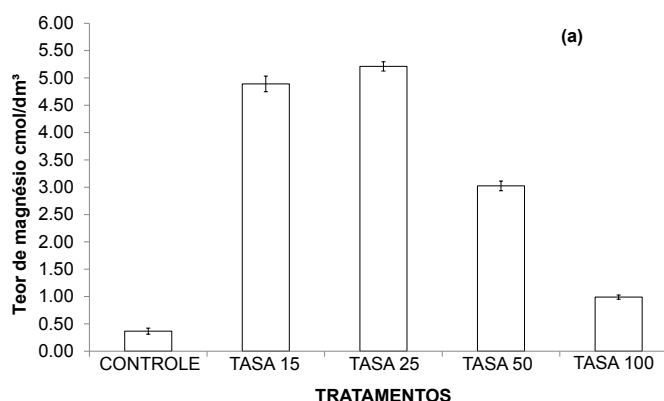
Figura 44 – Gráfico do conteúdo por planta de cromo (mg/g).

A presença de cromo trivalente na matéria seca se deve possivelmente ao óxido de cromo proveniente do serpentinito. O menor teor foi observado nos vasos controle, com 0,89 mg/g. Já para os tratamentos com serpentinito, o maior teor de cromo foi verificado em TASA 100 (0,04 mg/planta). A análise desse elemento se deve a sua possível função tóxica no solo.

O cromo, de acordo com CASTILHOS (1998), possui uma complexa dinâmica no solo, na sua forma trivalente possui pouca mobilidade no solo, no entanto, em determinadas condições pode oxidar-se e formar cromo hexavalente muito móvel no solo e tóxico para as plantas, animais e seres humanos. Dessa forma, analisar o teor de cromo disponível é importante de modo a evitar a contaminação. KABATA et al. (1984) indicam que os valores normais de ocorrência do cromo em tecidos vegetais variam de 0,02 mg.dm⁻³ a 2,00 mg.dm⁻³, e VARO et al. (1980) indicam, para o cromo, teores variando de 0,06 mg.dm⁻³ a 0,47 mg.dm⁻³, nos tecidos de diferentes espécies vegetais.

3.3.3 Análise do solo utilizado

Após a retirada do experimento, analisou-se novamente o solo de modo a verificar os teores de cálcio e magnésio após os tratamentos. Os resultados são apresentados a seguir:



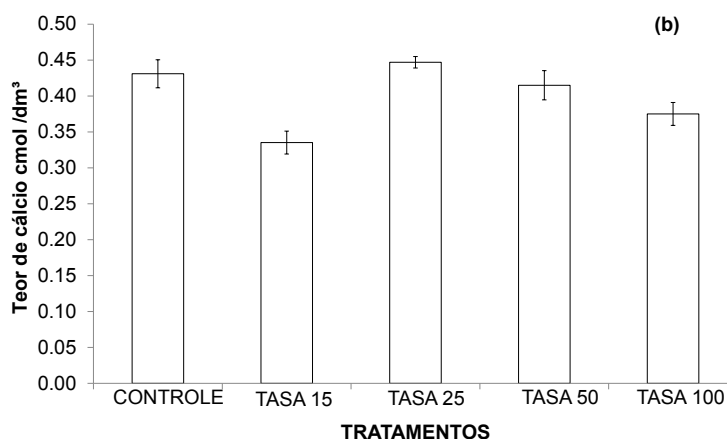


Figura 45 – Gráficos dos teores de magnésio e cálcio no solo; (a) Teor de magnésio (cmol/dm³), (b) Teor de cálcio (cmol/dm³).

Os teores de magnésio presentes no solo após os tratamentos sofreram alterações, sendo que o maior teor de magnésio foi observado nos vasos submetidos ao material TASA 25, seguido do TASA 15, com 5,21 e 4,89 cmol/dm³, respectivamente. Para o cálcio, os teores entre o controle e os demais tratamentos não variaram significativamente, como observado no gráfico (Fig. 45). Para o controle, o teor foi de 0,43 cmol/dm³. Para os demais tratamentos, em ordem, os teores foram iguais a 0,34; 0,45; 0,41 e 0,38 cmol/dm³, respectivamente.

3.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS CAPÍTULO 3

Os resultados obtidos nesse experimento preliminar, através da aplicação de serpentinito modificado como fertilizante em cultivo inicial de milho em casa de vegetação, se mostraram satisfatórios no que diz respeito aos teores de magnésio nas plantas após os tratamentos. Ao avaliar os resultados obtidos das variáveis morfofisiológicas observou-se que o material TASA 100 apresentou o melhor resultado quando comparado ao controle e aos demais tratamentos aplicados, como largura da maior folha, comprimento da parte aérea, biomassa fresca e seca da parte aérea e radicular. Verificou-se ainda que o magnésio proveniente do serpentinito modificado TASA 15 foi capaz de ser liberado e absorvido pelas plantas, apresentando o maior teor entre os tratamentos aplicados. Observou-se ainda que os teores de magnésio apresentados na matéria seca do milho foram superiores aos limites estabelecidos pelo livro de “Recomendações Para o Uso de Corretivos e Fertilizantes em Minas Gerais” (RIBEIRO et al. 1999). Segundo os autores, os valores apresentados para o nutriente magnésio nas plantas variam de 0,25 mg/Kg, que seria o limite inferior; a 0,40 mg/Kg, que corresponde ao limite superior. Esse resultado provavelmente ocorreu devido ao chamado consumo de luxo pelas plantas, que ocorre quando as plantas absorvem o nutriente mas não a consomem.

A caracterização do solo mostrou se tratar de um latossolo vermelho oxidico, ou seja, com predominância de óxidos apresentando CTC (Capacidade de Troca de Cátions) baixa. O pH do solo em questão é ácido (4,71), necessitando assim de correção da acidez do solo. É um solo com ausência de cálcio e com a presença de magnésio na ordem de 0,06 cmolc /dm³. Os resultados mostraram que o serpentinito enriqueceu o solo com magnésio. Já em relação ao teor de cálcio no solo, este se manteve próximo ao controle após as aplicações de serpentinito.

Sugere-se um estudo mais detalhado envolvendo o serpentinito modificado como fertilizante para o solo, a fim de se estudar os efeitos da sua aplicação por um período mais longo.

3.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARROS, J.FC. e BARROS, J.G. A cultura do milho. **Universidade de Évora**. Évora, 2014.

BERGMANN, M. et al.: Rochagem: viabilizando o uso sustentável dos descartes de mineração no distrito mineiro de Ametista do Sul(DMAS),RS, Brasil. **1º Congresso Brasileiro de Rochagem**, Brasília,DF, setembro de 2009

BERNIER, L. The potential use of serpentinite in the passive treatment of acid mine drainage: batch experiments. **Environ Geol.** (2005) 47: 670-684.

BERNI, R. e PRABHU, A. Eficiência relativa de fontes de silício no controle de brusone nas folhas em arroz. **Pesquisa agropecuária brasileira**,v. 38,n. 2,p. 195-201,2003.

CARMIGNANO, O. R. D. R. **Sustentabilidade Socioeconômica Ambiental**. Ouro Preto (Dissertação): Universidade Federal de Ouro Preto, 2014

CASTILHOS, D. D. 1998. Alterações químicas e biológicas devidas à adição de resíduos de curtume e de cromo hexavalente ao solo. Tese de Doutorado em Ciência do Solo. **Faculdade de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre. 197 p.

COELHO, A.M., França, G.E., Pitta, G.V.E., Alves, V.M.C., e Hernani, L.C. (2006). Sistemas de Produção 1, Fertilidade de solos, **Cultivo do Milho-Nutrição e adubação do Milho**, 2ª edição, Embrapa, Brasil.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa do Solo. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2006. 306p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3.ed. Brasília, 2013. 353p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo / **Centro Nacional de Pesquisa de Solos**. – 2. ed. rev. atual. – Rio de Janeiro, 1997. 212p.

FERNANDES, M.: **Viabilidade agronômica do uso do rejeito de garimpos do distrito pegmatítico de AraçuaíMG**. 1º Congresso Brasileiro de Rochagem,Brasília,DF, setembro de 2009.

Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **INSTRUÇÃO NORMATIVA SDA Nº 35, DE 4 DE JULHO DE 2006**.

Moreira, A.; Castro, C.; Oliveira, F.A.; Salinet, L.H. & Sfredo, G.J. **Efeito residual de rochas brasileiras como fertilizantes e corretivos de acidez do solo.** Espaço & Geografia, v.9, n.2, p.163-177, 2006

KABATA-PENDIAS, A. & H. Pendias. 1984. **Trace elements in soils and plants.** CRC, Florida. 315 p.

KONDORFER, G. et al.: Silicatos de cálcio e magnésio na agricultura. Boletim técnico 01,2. **Ed., Instituto de ciências agrárias**, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2003

Manual de métodos de análise de solo, Centro Nacional de Pesquisa de Solos. – 2. ed. rev. atual. – Rio de Janeiro, 1997.

Prado, R.M.; Fernandes, F.M. Escória de Siderurgia e Calcário na Correção da Acidez do Solo Cultivado com Cana-de-Açúcar em Vaso. **Sci. Agric.**, v.57, n.4, p.739-744, out./dez. 2000.

PRATES, F.B.S. et al. Acúmulo de nutrientes e produtividade de crambe em função da fertilização com torta de mamona e serpentinito. **Ciência Rural**, v.44, n.5, mai, 2014.

RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ, V. V. H. **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais.** 5.º aproximação, Viçosa. Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. 359p

RINCÓN, M.; GONZALES, R.A. Aluminum partitioning in intact roots of aluminum-tolerant and aluminum-sensitive wheat (*Triticum aestivum* L.) cultivars. **Plant Physiology**, Bethesda, v.99, n.3, (1992).

ROSSI, C. e POLIDORO, J. Curso de recuperação de área degradadas. A visão da ciência do solo no contexto do diagnóstico, manejo, indicadores de monitoramento e estratégias de recuperação. **EMBRAPA SOLOS**, Rio de Janeiro, 2008.

Silverol, A.C.; Filho, L.M. Utilização de Pó de Granito e Manto de Alteração de Piroxenito para Fertilização de Solos. In: **II Congresso Brasileiro de Agroecologia**, 2, 2004, Porto Alegre. Rev. Bras. Agroecologia, v.2, n.1, Rio Grande do Sul: UFRGS: ABA – Abroecologia. p.703-707, fev.2007.

SÉKULA, C. Características químicas do solo e produção de grandes culturas com rochagem e biofertilizantes. **Dissertação de mestrado, Universidade Estadual do Centro Oeste**, Guarapuava, Paraná, 2011.

SOUZA, F. et al.: Rochas silicáticas na correção e adubação de solos. **1º Congresso Brasileiro de Rochagem**, Brasília, DF, setembro de 2009.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Plant physiology.** Belmont: The Benjamin Cummings, 1991. p.426-449

Tedesco, M. J. & Vidor, C. 2002. Rendimentos de culturas e alterações químicas do solo tratado com resíduo de curtume e cromo hexavalente. **Rev. Bras. Ci. Solo**, 26 (4): 1083-1092.

TEIXEIRA, A. M. S. *et al.* Caracterização Da Rocha Serpentinito Para Aplicação Como Corretivo De Solos Ácidos. In.: **XXIII ENTMM. Anais**. Gramado: 2009.

THEODORO, S. *et al.* Mecanismos para disponibilização de nutrientes minerais a partir de processos biológicos. **Anais do I Congresso Brasileiro de Rochagem**, Capítulo 19, Embrapa, 2009.

TISSI, Josinei Antonio. Crescimento radicular e nutrição de milho (*Zea mays* L.) cultivado em sistema plantio direto em função da aplicação superficial de calcário em Latossolo Argiloso. 2001. 75 f. Dissertação (Mestre) - **Curso de Agronomia, Universidade Federal do Paraná**, Curitiba, 200

Varo, P., O. Lahelma, M. Nuurtamo, E. Saari & P. Koivistoinem. 1980. Mineral element composition of finnish food. **Acta Agriculturae Scandinavica**, suppl. 22, University of Helsinki, Finland. p. 235-242.

CAPÍTULO 4

O serpentinito como fonte alternativa de magnésio em *Paspalum densum*, uma gramínea utilizada na revegetação de áreas mineradas

RESUMO

No Brasil, a atividade mineradora é responsável por aproximadamente 5% do PIB, oferecendo produtos utilizados em diferentes indústrias. A exploração mineral gera impactos ambientais e a revegetação das áreas degradadas por esse tipo de atividade geralmente é limitada em função do baixo teor de nutrientes do substrato, especialmente o magnésio (Mg). O objetivo deste estudo foi avaliar a capacidade de acúmulo de Mg pela gramínea *Paspalum densum*, utilizando como fonte de magnésio o serpentinito modificado e sulfato de magnésio (MgSO₄), comumente utilizado na solução nutritiva de Hoagland. O serpentinito é uma rocha com elevados teores de óxido magnésio (36%). Para disponibilizar o Mg presente, tratou-se a rocha com ácido sulfúrico concentrado, de modo que 15% do óxido de Mg total fosse atacado. O material obtido foi lavado com água destilada e a fase aquosa contendo o Mg lixiviado da amostra usada no experimento. O estudo foi conduzido em esquema fatorial (2 x 4), sendo duas fontes de Mg (serpentinito e MgSO₄) em quatro doses (0, 1, 2 e 4 mM). A gramínea foi exposta aos tratamentos por 16 dias, ao final foram avaliadas as respostas fotossintéticas e o teor de Mg na raiz e parte aérea das plantas. Não foi observado diferença significativa na absorção de magnésio na parte aérea e na raiz da gramínea em função das fontes utilizadas. Houve incremento nos teores de Mg na parte aérea e na raiz em função das diferentes doses. As diferentes fontes de Mg não resultaram em diferenças significativas no teor de clorofila e na eficiência quântica máxima do fotossistema II (Fv/Fm), bem como não ocorreu diferença significativa entre a interação fonte e dose. O serpentinito modificado mostrou-se eficiente fonte de Mg ao substituir o sulfato de magnésio na solução nutritiva de Hogland sem afetar o processo fotossintético na gramínea estudada. Assim, conclui-se que o serpentinito apresenta potencial de uso como fonte alternativa de Mg no processo de revegetação de áreas degradadas.

4.1 INTRODUÇÃO

A exploração mineral é uma atividade não sustentável causando impacto significativo ao meio ambiente (MECHI et al. 2010). Esse tipo de atividade quase sempre pode levar à extinção da vegetação nativa, poluição do ar, formação de pilhas estéreis, alterações na quantidade e qualidade dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos (MECHI et al. 2010; BARRETTO (2001); CHATURVEDI et al. 2014). Com relação ao solo, a atividade de mineração intensifica os processos de lixiviação, compactação do solo e perda de cobertura vegetal.

Segundo DIAS et al. (1988), a recuperação das áreas degradadas por mineradoras pode ser conceituada como um conjunto de ações idealizadas e executadas por especialistas das mais diferentes áreas do conhecimento, visando proporcionar o reestabelecimento das condições de equilíbrio e sustentabilidade existentes anteriormente no sistema.

De acordo com o Parágrafo 2º do art. 225 da CF/88, “Aquele que explorar recursos minerais fica obrigado a recuperar o meio ambiente degradado, de acordo com a solução técnica exigida pelo órgão público competente, na forma da lei” (BRASIL, 1988).

A recuperação da área degradada não é uma prática fácil de ser realizada, uma vez que a atividade mineradora resulta de perturbações abióticas, modificações físicas, químicas e bióticas provocadas nas áreas de influência direta e indireta da mineração (IBAMA, 1990; RIOS, 2017). As perturbações incluem alta irradiância; períodos longos de seca; alteração do solo, como a perda da camada superficial do solo; diminuição na capacidade de retenção da água; perda da matéria orgânica; dificuldade de penetração das raízes e até mesmo a presença de elementos tóxicos; além dos baixos níveis de nutrientes (MOREIRA, 2004; RIOS, 2017).

Segundo MARX et al. (1995), no caso das áreas das atividades de mineração de ferro, o solo sofre processos erosivos e acidificação. No caso de rejeitos de mineração de ferro, estes são materiais pobres em micro e macronutrientes, apresentando baixo teor de carbono orgânico e características

físicas, como baixa coesão, que dificultam o desenvolvimento do sistema radicular das plantas.

As áreas submetidas à mineração, como já citado, apresentam baixos teores de nutrientes no substrato, especialmente o magnésio. O magnésio é um macronutriente secundário com papel importante para as plantas, como constituinte da molécula de clorofila, controle do pH celular, síntese de proteínas, ativação de enzimas envolvidas na respiração e fotossíntese. Aproximadamente 15 a 20% do magnésio presente nas plantas está envolvido na participação da molécula de clorofila (WHITE; BROADLEY, 2009), dependendo da planta esse percentual pode ser maior.

A fonte de magnésio para as plantas em áreas de revegetação pode ser feito utilizando o processo de calagem, que consiste em aplicar ao solo cal, de modo a elevar teores de cálcio e magnésio, além da correção do pH do solo e a neutralização do alumínio trivalente, metal tóxico, que pode estar presente no solo. Estudos como de MOREIRA (2004) e BRIGIDA et al. (2014) descreveram o uso do sulfato de magnésio, como fonte desse nutriente.

De forma a estudar uma fonte alternativa de magnésio para ser aplicada em áreas de recuperação de atividades mineradoras de ferro através de revegetação, realizou-se o experimento utilizando a rocha serpentinito, sendo a amostra estudada proveniente da empresa Pedras Congonhas Ltda, a qual apresenta altos teores de óxido de magnésio em sua composição, aproximadamente 36%.

O serpentinito aplicado neste experimento foi modificado quimicamente, de modo a disponibilizar para as plantas os elementos presentes na rocha de maneira mais rápida, quando comparado a sua aplicação como pó de rocha. Para disponibilizar os nutrientes presentes foi necessário uma sulfatação da rocha, na qual 15% do teor teórico de MgO total presente fosse atacado e consequentemente disponibilizado.

Para o presente estudo a gramínea selecionada para avaliar a absorção do magnésio foi a *Paspalum densum*, uma espécie que apresenta características favoráveis para ser usada em cobertura vegetal em áreas impactadas por atividades mineradoras, uma vez que se mostra resistente a danos estruturais nas folhas, devido ao excesso de ferro (ARAÚJO et al. 2014; RIOS, 2017).

O objetivo do trabalho foi avaliar se o resíduo resultante do ataque ácido da rocha serpentinito poderia ser utilizado em substituição ao sulfato de magnésio usado na solução nutritiva de Hogland, suprimindo as necessidades para o desenvolvimento da gramínea nativa *Paspalum densum*. O estudo do uso alternativo dessa fonte de magnésio para a revegetação causa interesse, uma vez que se utilizaria uma rocha rica em magnésio e silício para ser aplicado em áreas degradadas por atividades mineradoras.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Área de estudo

O estudo foi conduzido em casa de vegetação na Universidade Federal de Viçosa – *Campus Florestal* (UFV-CAF), situada no município de Florestal.

4.2.2 Condução do experimento

Neste estudo foi utilizada a solução de serpentinito modificado obtida por meio do ataque com ácido sulfúrico concentrado na rocha *in natura*. Em uma massa de 50,0g de serpentinito foi adicionado ácido sulfúrico de modo a reagir estequiometricamente com 15% de MgO presente na rocha. Essa solução foi macerada em gral e pistilho com aproximadamente 10,0 mL de água destilada e deixada em repouso por 24 horas. Após esses procedimentos, o material foi lavado com 1L de água destilada, seguida de filtração a vácuo. A parte aquosa corresponde aos elementos que foram lixiviados da amostra após o ataque. Outros elementos estão presentes na fase aquosa em menores teores, como ferro, alumínio e cromo.

As sementes de *Paspalum densum* utilizadas foram germinadas em leito de areia em condições de casa de vegetação. 90 dias após a germinação, foram selecionadas as plantas para o experimento, observando tamanho, vigor e homogeneidade da gramínea.

O experimento foi conduzido em esquema fatorial (2 x 4), sendo duas fontes de Mg (serpentinito e MgSO₄) em quatro doses (0, 1, 2 e 4 mM).

As plantas foram transplantadas para recipientes com capacidade para 50,0 mL, contendo solução nutritiva de Hoagland.

O cálculo para o preparo das soluções nutritivas utilizando o magnésio proveniente do serpentinito modificado (TASA 15) foi baseado no resultado apresentado pela absorção atômica.

As soluções nutritivas tiveram seu pH ajustado diariamente em 5,5, com NaOH 1 mol/L, caso o pH estivesse ácido e com solução de HCl, se o pH da solução nutritiva estivesse com pH superior a 5,5. A solução nutritiva foi trocada a cada 5 dias sem serem submetidas a aeração. As plantas foram cultivadas sob essas condições por 16 dias. Ao final do experimento foram avaliados as respostas fotossintéticas e o teor de Mg na raiz e parte aérea das plantas.

4.2.3 Análise das variáveis

Após 16 dias de experimento foram avaliadas variáveis de crescimento e análise de absorção de nutrientes.

4.2.3.1 Índices de clorofila

As medidas dos índices de clorofila (clorofila *total*, clorofila *a*, clorofila *b*) foram realizadas ao fim do experimento, utilizando o medidor portátil de clorofila ClorofiLOG (Falker, Porto Alegre, RS, Brasil). Foram feitas três medidas na primeira folha nova totalmente expandida.

4.2.3.2 Fluorescência da clorofila a

No décimo sexto dia do experimento foram realizadas medições das variáveis de fluorescência da clorofila *a*, usando um fluorômetro de pulso modulado (Mini-PAM, Heinz Walz, Effeltrich, Germany). As medições foram realizadas na primeira folha nova totalmente expandida, aclimatadas por 30 minutos ao escuro para determinação da fluorescência mínima (F_0) e fluorescência máxima (F_m). A partir dos resultados, foi calculada a eficiência quântica máxima do fotossistema II ($F_v/F_m = F_m - F_0/F_m$) (GENTY et al. 1989).

4.2.3.3 Avaliações morfológicas

Com auxílio de uma régua milimétrica, foi medido o comprimento da parte aérea e o comprimento da raiz. Após secagem das plantas em estufa com circulação de ar a 65°C, durante 72 horas, determinou-se a massa seca total das plantas usando balança analítica. A área foliar total foi avaliada imediatamente após a coleta das plantas, usando o programa Image J. A área foliar específica (AFE) foi obtida pela razão entre a área foliar total e a massa seca das folhas.

4.2.3.4 Teores de magnésio

Os teores de magnésio na massa seca das folhas e raízes foram determinados usando digestão via úmida com ácido sulfúrico e água oxigenada (TEDESCO et al. 1995). Após a digestão, as amostras foram quantitativamente transferidas para balão volumétrico aferidas de 50 mL e diluídas usando água destilada. O teor de magnésio foi determinado por meio de absorção atômica realizado no Departamento de Química da UFMG, usando o aparelho de Espectrômetro Varian Modelo AA740 FS.

4.2.3.5 Análise estatística

O experimento foi realizado em blocos casualizados, sendo avaliados no fim do estudo. Os dados obtidos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e a teste de média (Tukey $P < 0,001$ e Tukey $P < 0,05$), utilizando o programa estatístico R. Os gráficos dos resultados foram realizados de acordo com a análise estatística, na qual avaliou se ocorreu diferença significativa entre as doses aplicadas, e também em relação a fonte de magnésio usada e, por fim, se ocorreu interação significativa entre a dose e a fonte aplicada.

4.3 RESULTADOS

Não houve diferença significativa do teor de magnésio presente na gramínea independente da fonte do nutriente utilizada (Fig. 46).

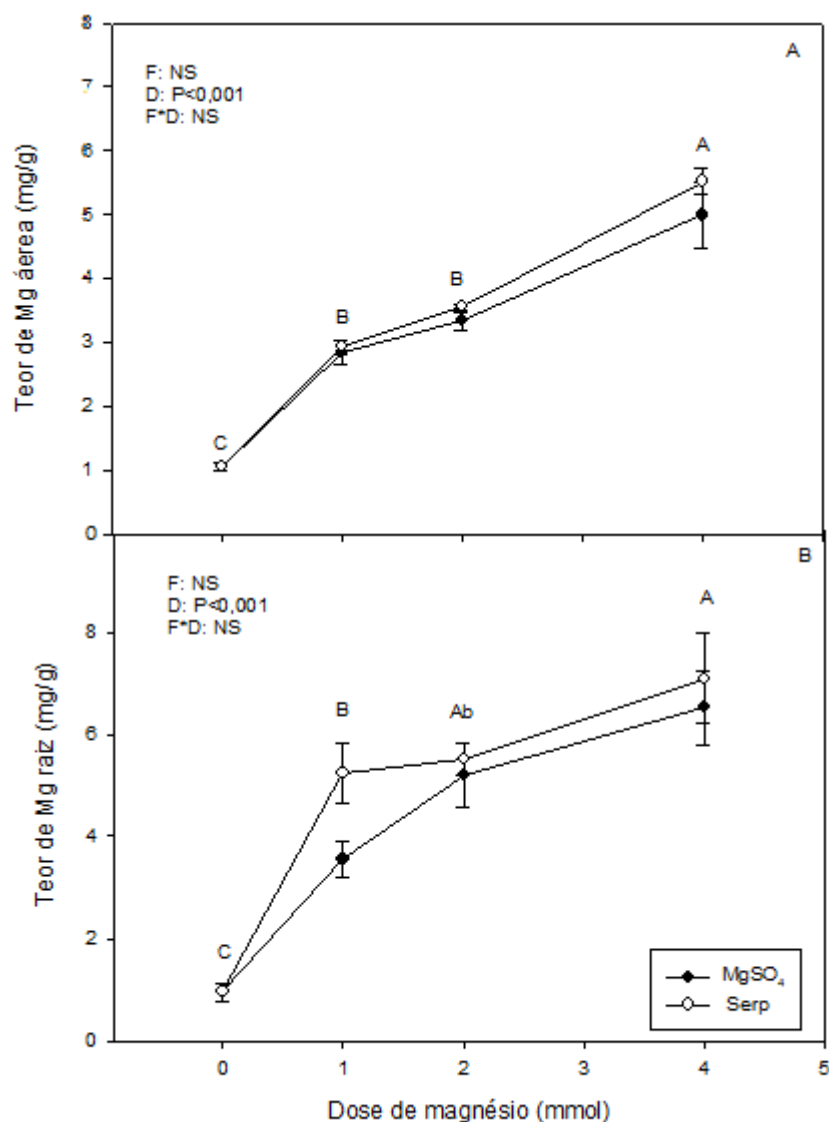


Figura 46 – Teor de magnésio (mg/g), (A) Parte aérea (B) Raiz das plantas de *P. densum* expostas a diferentes doses de Mg, tendo como fonte o $MgSO_4$ ou o serpentinito. F: Fonte; D: Dose; F * D: Interação fonte e dose; NS: Não significativo ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

Houve incremento nos teores de Mg na parte aérea e na raiz em função das diferentes doses. O maior teor de magnésio na parte aérea e na raiz foi na dosagem aplicada de 4 mmol, enquanto que as plantas submetidas à dosagem de 0 mmol de magnésio apresentaram o menor teor do nutriente. A interação

fonte e dose não foi significativa em nenhum dos tratamentos aplicados ao analisar o magnésio.

Em relação ao índice de clorofila total não houve diferença significativa aos tratamentos aplicados que continham magnésio na solução nutritiva, mesmo quando expostas a diferentes fontes de magnésio. Observou-se que apenas a dose de 0 mmol apresentou índice de clorofila total inferior aos demais tratamentos. As plantas que tiveram um teor de clorofila total menor possivelmente estavam expostas ao sol de maneira mais intensa do que aquelas que possuíam clorofila total maior.

Não ocorreu diferença significativa entre a interação fonte e dose, tanto para a clorofila total quanto para a eficiência quântica máxima (Fig. 47).

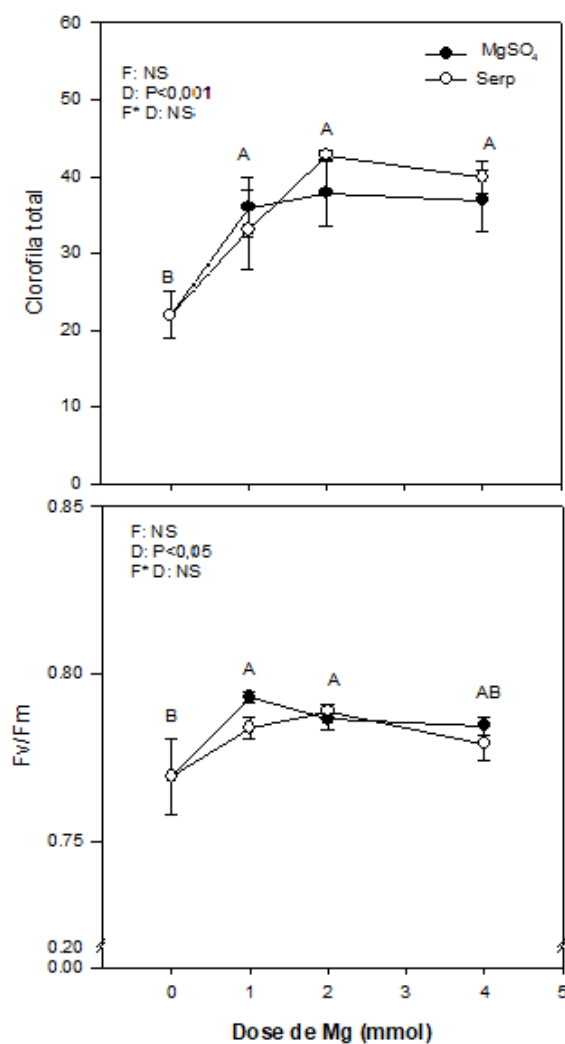


Figura 47 – (a) Clorofila Total;(b) Eficiência quântica máxima (Fv/Fm) de plantas de *P. densum* expostas a diferentes tratamentos. F: Fonte;D:Dose; F * D: Interação fonte e dose; NS: Não significativo ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

Ao comparar a fonte de magnésio usada para compor a solução nutritiva de Hogland observou-se que não houve diferença significativa na massa seca total. O mesmo resultado de significância foi observado para a interação fonte e dose. O acúmulo de biomassa foi maior no tratamento em que a dosagem de magnésio aplicada se refere ao controle, 2 mmol para ambas as fontes aplicadas em nível de significância $P < 0,05$.

Os resultados para a área foliar específica mostraram que, independente da fonte de magnésio usada na solução nutritiva, não ocorreu diferença significativa desse parâmetro. A interação fonte e dose também não apresentou diferença significativa, bem como as doses (Tabela 18).

Para o comprimento da raiz das plantas, verificou que não houve significância entre as fontes de magnésio aplicadas nos tratamentos. Em relação a dosagem, o sulfato de magnésio – fonte convencional de magnésio, da solução nutritiva de Hogland – apresentou um melhor resultado no comprimento da raiz na dosagem de 4 mmol em relação a fonte proveniente do serpentinito. Os resultados mostram que a quantidade de magnésio disponível para as plantas influenciou no crescimento da raiz, sendo o tratamento com ausência de magnésio a que apresentou um menor comprimento da raiz. Para as dosagens de 1 mmol e 2mmol, verificou-se um maior crescimento radicular quando o serpentinito foi usado como fonte de magnésio ($P < 0,001$). Já a interação fonte dose apresentou resultados com diferença significativa ($P < 0,05$).

Na análise de comprimento da parte aérea das plantas, os resultados mostram que não houve diferença entre as fontes de magnésio aplicadas no experimento. Em relação à dosagem, o serpentinito se mostrou como melhor fonte de magnésio no tratamento com a dosagem de 1 mmol. Nas demais doses não ocorreu significância entre as fontes utilizadas. No caso da interação fonte e dose ($P < 0,05$), verificou-se que o serpentinito forneceu, de forma eficiente, o magnésio para a gramínea ao comparar à fonte convencional.

Tabela 18 – Variáveis avaliadas das plantas *Paspalum densum*. Massa seca total (MST); Área foliar específica (AFE); Comprimento da raiz (CR); Comprimento da parte aérea (CPA).

Fonte	Dose (mmol)	MST	AFE	CR	CPA
MgSO₄	0	0,233 (B)	1229,516 (A)	10,98 (Bb)	16,96 (Bb)
	1	0,290 (Ab)	1483,658 (A)	12,26 (Ab)	21,9 (Ab)
	2	0,370 (A)	1274,447 (A)	15,0 (Aa)	25,86 (Aa)
	4	0,365(Ab)	1418,170 (A)	15,7 (Aa)	26,08 (Aa)
Serpentinito	0	0,233 (B)	1229,516 (A)	10,98 (Bb)	16,96 (Bb)
	1	0,354 (Ab)	1215,012 (A)	14,1 (Ab)	27,26 (Aa)
	2	0,379 (A)	1365,727 (A)	15,6 (Aa)	26,0 (Aa)
	4	0,302 (Ab)	1359,323 (A)	12,7 (Ab)	24,4 (Aa)
ANOVA					
Fonte		NS	NS	NS	NS
Dose		P<0,05	NS	P<0,001	P<0,001
Fonte* Dose		NS	NS	P<0,05	P<0,05

NS: Não significativo

F: Fonte;D:Dose; F * D: Interação fonte e dose; NS: Não significativo ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

4.4 DISCUSSÃO

O serpentinito modificado mostrou-se eficiente, sendo capaz de suprir as necessidades das plantas de forma similar à fonte de magnésio convencional da solução nutritiva de Hogland, o sulfato de magnésio. O magnésio é um elemento com funções essenciais ao metabolismo da planta. De acordo com ARNON et al. (1939), um elemento é considerado essencial quando está envolvido diretamente no vegetal, não podendo ser substituído por nenhum outro elemento e a planta fica incapaz de completar seu ciclo de vida na ausência desse elemento.

O nutriente magnésio faz parte da molécula de clorofila, atuando também como carreador de outros nutrientes como o fosfato, além de ser indispensável nos processos de fotossíntese, respiração, síntese de nucleotídeos e de carboidratos (TAIZ; ZEIGER, 2004), sendo assim o magnésio pode interferir nos índices da planta relacionados à clorofila. O menor teor de clorofila observado na dose 0 mmol, possivelmente se deve pela ausência de magnésio na solução nutritiva, o que influenciou diretamente no índice de clorofila total presente nas plantas que foram submetidas a esse tratamento.

Um dos fatores abióticos que limitam a produtividade das plantas, destacam-se à baixa disponibilidade de água no solo e altos índices de radiação solar incidente (FILHO, 2000). A pequena diferença observada nos resultados de eficiência quântica máxima entre as fontes utilizadas possivelmente ocorreu devido ao aumento excessivo da luz acima da capacidade de utilização pela fotossíntese, a chamada fotoinibição. A fotoinibição é um estado de estresse fisiológico que ocorre em organismos fotossintetizadores, que liberam oxigênio quando exposto à luz (MARENCO et al. 2007). As plantas que são submetidas a essa condição apresentam menor eficiência quântica máxima do FS II, com menor aproveitamento da energia luminosa e, como consequência, menor índice de vitalidade em relação às demais plantas.

A análise da dinâmica do crescimento é importante, segundo BENICASA et al. (2004), ela é o primeiro passo utilizado para quantificar a

produção vegetal e possui como vantagem a obtenção de informações a intervalos regulares, sem a necessidade de equipamentos sofisticados, entre as informações tem-se a matéria seca, a análise de área foliar e as medidas de dimensões lineares do crescimento (comprimento da parte aérea, comprimento da raiz).

A taxa de crescimento das plantas está relacionada a fatores como luz, temperatura, disponibilidade de água e nutrientes (CARON et al. 2014). Por meio dos parâmetros de desenvolvimento da planta, pode-se analisar a eficiência do crescimento e a habilidade de adaptação à qual a planta é submetida. Em relação ao menor comprimento radicular observado da dosagem de 4 mmol do tratamento aplicando serpentinito, esse resultado provavelmente ocorreu devido à presença de alumínio na sua forma trivalente (Al^{3+}). De acordo com MIGUEL et al. (2010), esse cátion é nocivo às plantas, e o sintoma mais evidente desse efeito é a redução do crescimento radicular das plantas mais sensíveis, impedindo a planta de obter água e nutrientes em profundidade pelo seu enraizamento superficial. A presença de alumínio nesse tratamento se deve à composição da rocha, que apresenta alumínio em sua estrutura e devido ao ataque ácido que possivelmente lixiviou o alumínio da rocha com o teor de 0,016 mg/g de serpentinito, conforme resultado de absorção atômica apresentado no capítulo I, deixando-o disponível na solução aquosa utilizada para o preparo da solução nutritiva.

O serpentinito apresenta potencial de uso como fonte alternativa de Mg no processo de revegetação de áreas degradadas, já que se mostrou eficiente para a reposição desse nutriente, assim como o sulfato de magnésio da solução nutritiva de Hogland.

4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS CAPÍTULO 4

Neste trabalho decidiu-se pela escolha do *Paspalum densum* para o experimento devido ao seu potencial para revegetação em ambientes de áreas degradadas por atividades mineradoras que apresentam elevadas concentrações de ferro e de metais tóxicos. Sendo assim, decidiu-se pelo uso do *Paspalum densum*, por possuir características importantes, como capacidade de acumular níveis de ferro acima dos considerados fitotóxicos, mecanismos de resistência, mesmo em ambientes sujeito a mudanças climáticas.

Assim, buscou-se verificar se a utilização do serpentinito modificado (TASA 15) conseguiu suprir o magnésio necessário para o crescimento do *Paspalum densum*, fato que pode ser comprovado com este estudo. Os resultados se mostraram satisfatórios, as avaliações morfofisiológicas foram importantes para acompanhar o crescimento das plantas quando submetidas a diferentes tratamentos, que incluem diferentes doses de magnésio e diferentes fontes desse nutriente. Além disso, avaliar a absorção do magnésio na matéria seca das plantas também é um fator importante, uma vez que através desses resultados foi possível observar se as plantas conseguiram absorver e utilizar o magnésio disponível na solução nutritiva para o seu crescimento. Os testes realizados, como teor de nutriente, índice de clorofila, massa seca, área foliar específica e comprimento radicular mostraram que independente da fonte de magnésio usado não ocorreu diferença significativa nos resultados.

Por conter alumínio em sua estrutura, o serpentinito, após o ataque sulfúrico, disponibilizou a sua forma catiônica para a fase aquosa, o que possivelmente provocou a alteração no crescimento radicular da gramínea.

A avaliação da aplicação do serpentinito modificado nas áreas degradadas por atividades mineradoras, e por um período maior, pode ser alvo de estudos posteriores, a fim de obter mais resultados, uma vez que os resultados apresentados já mostraram grande potencial no processo de revegetação.

4.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, T.O.; FREITAS-SILVA, L.; SANTANA, B. V. N.; KUKI, K. N.; PEREIRA, E. G.; AZEVEDO, A. A.; SILVA, L. C. 2014. **Tolerance to iron accumulation and its effects on mineral composition and growth of two grass species**. Environ Sci Pollut Res. 21, 2777-2784.

ARNON, D.I.; STOUT, P. R. The essentiality of certain elements in minute quantity for plants. **Plant Physiol**, v.14(2), p. 371–375, 1939.

BARRETO, M. L. **Mineração e desenvolvimento sustentável: desafios para o Brasil**, CETEM/MCT, Brasil, 215 p., 200.

BENICASA, M. M. P. **Análise de Crescimento de Plantas (noções básicas). Jaboticabal**. FUNEP. 2004. 42p.

BITAR, O.Y., BRAGA, T.O. O meio físico na recuperação de áreas degradadas. In: BITAR, O.Y., coord. **Curso de geologia aplicada ao meio ambiente**. São Paulo: ABGE/IPT-Digeo, 1995. p.165-179. (Série Meio Ambiente).

BRIGIDA, M.B.S. **Uso do composto orgânico e espécies vegetais para o condicionamento de rejeito de beneficiamento de minério de ferro**. Viçosa, MG, 2014.

CAKMAK,I;YAZICI,A.M.**Magnesium: a forgotten element in crop productio. Better Crops with Plant Food**,Norcross,v.94,p 23-25,2010.

CARON,B.O;SANTOS,D.R;SCHMIDT,D;BASSO,C.J;BEHLING,A;ELOY,E;B AMBERG,R. BIOMASSA E ACÚMULO DE NUTRIENTES EM *Ilex paraguariensis* A. St. Hil. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 24, n. 2, p. 267-276, abr.-jun., 2014

CHATURVEDI, N.; AHMED, MD. J.; DHAL N. K. Effects of iron ore tailings on growth and physiological activities of *Tagetes patula* L. **Journal Soils Sediments**. v. 14, p. 721 - 730, 2014.

COELHO, M.; Davide, Antônio. **Seleção de Espécies Vegetais para Recuperação de Áreas Degradadas**. Salvador, 1999.

DIAS, L. E.; GRIFFITH, J.J. Conceituação e caracterização de áreas degradadas. In: DIAS L.E.; MELLO, J. W. V. **Recuperação de áreas degradadas**. Viçosa: UFV, Departamento de Solos/SOBRADE, 1988.

DNPM – DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. **Economia mineral do Brasil 2009**. Brasília: DNPM, 2009.

FILHO, J.P.L. Fotoinibição em três espécies do cerrado (*Annona crassifolia*, *Eugenia dysenterica* e *Campomanesia adamantium*) na estação seca e na chuvosa. **Brazilian Journal of Botan**, vol.23 n.1 São Paulo. mar. 2000.

GENTY, B., BRIANTAIS, J. M. & BAKER, N. R. **The relationship between the quantum yield of photosynthetic electron transport and quenching of chlorophyll fluorescence**. Biochimica et Biophysica Acta 990, 87-92 (1989).

GRIFFITH, J. J.; DIAS, L. E.; JUCKSCH, I. Recuperação de áreas degradadas usando vegetação nativa. **Saneamento Ambiental**, São Paulo, n.37, p.28-37, 1996.

Hoagland, D. R., & Arnon, D. I. (1950). The water-culture method for growing plants without soil. *Circular*. **California agricultural experiment station, 347** (2nd edit).

IBAMA. **Manual de recuperação de áreas degradadas pela mineração: Técnicas de revegetação**. Brasília: IBAMA, 1990. 96 p.

LASAT MM (2002) Phytoextraction of toxic metals: a review os biological mechanisms. **Journal of Environmental Quality** 31:109-120

KHAN AG, Kuek C, Chaudhry TM, Khoo CS (2000) Hayes, W. J. **Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation**. Chemosphere 41: 197-207.

MALCOVÁ, R.; ALBRECHTOVÁ, J.; VOSÁTKA, M. 2001. The role of the extraradical mycelium network of arbuscular mycorrhizal fungi on the establishment and growth of *Calamagrostis epigejos* in industrial waste substrates. **Applied Soil Ecology**. 18, 129-142.

MARENCO,R.A;NEVES,T.S;CAMARGO,M.A.B;DIAS,D.P;COSTA,G.F;ROD RIGUES,J.C. Fotoinibição dinâmica da fotossíntese em árvores de dossel da Amazônia Central. **Revista Brasileira de Biociências**, Porto Alegre, v. 5, supl. 2, p. 150-152, jul. 2007.

MARX, D.H.; HEDIN, A.; TOE, S.F.P Fiel performace of Pinus caribea var. hondurensis seedlings with specific ectomicorrhizae and fertilizer after three years on a savanna site in Libera. **Forest Ecology Management**, Amnsterdan, v.13, n.2 p.1-15, 1995.

MECHI,A.SANCHES,D.L. **Impactos ambientais da mineração no Estado de São Paulo** . Estud. av. vol.24 no.68 São Paulo 2010.

MIGUEL,O.S.B;GOMES,F.T;ROCHA,W.S.D;MARTINS,C.E;CARVALHO,C.A ;OLIVEIRA,A.V.Efeitos tóxicos do alumínio no crescimento das plantas: mecanismos de tolerância, sintomas, efeitos fisiológicos, bioquímicos e controles genéticos .**CES Revista**,V.24,Juiz de Fora,2010.

MOREIRA, P. R. **Manejo do solo e recomposição da vegetação com vistas a recuperação de áreas degradadas pela extração de bauxita**, Poços de Caldas, MG. Doutorado - Instituto de Biociências da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2004.

OLIVEIRA,A.P.G;MARCILIO,G.S;MENDES,D.F;SOUZA,T.S;AMARAL,A.A.R evegetação,remediação e uso de geotécnicas para recuperação de ambientes degradados. **Enciclopédia Biosfera**, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.11 n.22; p.2015.

PEIXOTO, C.P; PEIXOTO.M.F.S. P. **Dinâmica do crescimento vegetal (Princípios Básicos)**. Cruz das Almas. Novembro de 2004. Universidade Federal da Bahia (AGRUFBA).

PUGH, R. E.; DICK, D. G.; FREDEEN, A. L. Heavy metal (Pb, Zn, Cd, Fe and Cu) contents of plant foliage near the Anvil Range lead/zinc mine, Faro, Yukon territory. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 52, p. 273-279, 2002.

RIOS, C. O. **Respostas Fisiológicas de gramíneas ao déficit hídrico visando a reabilitação de áreas impactadas pela mineração de ferro**. Florestal, 2017. Dissertação (Mestrado em Manejo e Conservação de Ecossistemas Naturais e Agrários) - Universidade Federal de Viçosa.

RIOS, C. O.; SOUZA, B. C.; SIQUEIRA-SILVA, A. I.; PEREIRA, E. G. Assessment of iron toxicity in tropical grasses with potential for revegetation of mined areas. **Polish Journal of Environmental Studies**, 2017.

SANTOS, A. Extração mineral de areias e seus impactos na territorialidade socioambiental: O caso de Feira de Santana-BA. **VII Seminário Internacional Dinâmica Territorial e Desenvolvimento Socioambiental**, USCAL, 2015.

SILVA, D.M. **Deficiência de magnésio na fisiologia e no metabolismo antioxidante de cultivares de cafeeiro**. Lavras, MG, 2013.

SILVA, G. P.; FONTES, M. P. F.; COSTA, L. M.; VENEGAS, V. H. A. **Potencialidade de plantas para revegetação de estéreis e rejeito da mineração de ferro da mina de Alegria**, Mariana-MG. Pesquisa Agropecuária Tropical. 36, 165-172, 2006.

SOUZA, A. E. **Respostas morfofisiológicas em plantas expostas à estressores abióticos decorrentes da exploração de minério de ferro**. Florestal, 2016. Dissertação (Mestrado em Manejo e Cons. de Ecossistemas Naturais e Agrários) - Universidade Federal de Viçosa.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal**. 5.ed. Porto Alegre:Artemed, 2013. 954p.

TEDESCO, M.J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C.A.; BOHNEN, H; VOLKWEISS, S.J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: Departamento de Solos, UFRGS. 1995. 174p. (Boletim Técnico n. 5). 2 ed. rev. amp.

WHITE, P.J.; BROADLEY, M.R. Biofortification of crops with seven mineral elements often lacking in human diets: iron, zinc, copper, calcium, magnesium, selenium and iodine. **New Phytologist**, Hoboken, v.182, p.49-84, Apr. 2009.

5 CONCLUSÃO GERAL

Neste trabalho foi usado o serpentinito como material de partida para os estudos da rocha quando submetida a ataque de ácidos sob diferentes condições, além de estudos para a sua aplicação na agricultura e como fonte de magnésio para a recuperação de áreas degradadas por mineração através da revegetação.

O serpentinito é um silicato de magnésio com altos teores de óxido de magnésio e óxido de silício, sendo portanto um potencial para aplicação na agricultura, uma vez que o magnésio e o silício são nutrientes essenciais para o crescimento e estrutura das plantas. Grande parte dos trabalhos envolvendo a aplicação do serpentinito na agricultura utilizam a rocha *in natura*, sendo sua incorporação no solo sendo feita de forma gradativa e lenta.

Para disponibilizar o magnésio presente na rocha de forma mais eficiente para aplicação na agricultura como fertilizante atacou-se a rocha com ácido sulfúrico em um primeiro estudo. Os resultados obtidos através das caracterizações mostraram que o ácido sulfúrico conseguiu colapsar a estrutura da rocha, mostrando que o magnésio consegue ser lixiviado. Os materiais obtidos através do ataque a rocha com ácido sulfúrico reagindo com diferentes teores de óxido de magnésio (TASA 15, TASA 25, TASA 50 e TASA 100) foram usados como fertilizante em casa de vegetação no plantio de milho, avaliando o crescimento inicial das plantas de milho. Os resultados mostraram que o serpentinito incorporou magnésio no solo, as avaliações morfofisiológicas indicaram que as plantas tratadas com o serpentinito tiveram melhor crescimento e desenvolvimento em relação as plantas que não tiveram o serpentinito incorporado ao solo como fertilizante.

Outra aplicação desenvolvida neste estudo foi o uso da fase aquosa obtida através do tratamento do serpentinito alto com ácido sulfúrico atacando 15 % de MgO (TASA 15). A fase aquosa foi usada como a fonte de magnésio para a solução nutritiva de Hogland. A escolha pelo material TASA 15 foi baseado nos teores de magnésio que conseguiram ser lixiviados através dos resultados obtidos pela absorção atômica, no qual os teores de magnésio

presentes era o suficiente para suprir as necessidades da gramínea *Paspalum densum*. Comparou-se se diferentes fontes de magnésio eram capazes de disponibilizar o magnésio para a gramínea. As fontes de magnésio usadas foram a tradicional (sulfato de magnésio) e a alternativa (TASA 15). Os resultados adquiridos após 16 dias de experimento mostraram que a fonte alternativa de magnésio, o serpentinito conseguiu de forma similar substituir a fonte convencional de magnésio, sendo uma alternativa eficiente para ser usada como nutriente para a recuperação de áreas degradadas por atividades mineradoras utilizando a revegetação.

Em um segundo estudo diferentes condições foram aplicadas para o tratamento ácido com a rocha, sendo utilizado uma mistura de ácido sulfúrico e ácido fosfórico em diferentes concentrações. O uso do ácido fosfórico se deve a importância do fósforo para o crescimento das plantas e para outros processos, como a fotossíntese, respiração e armazenamento de energia. Os resultados mais significativos no que se refere a lixiviação do magnésio nesse estudo foram obtidos nas amostras que foram atacadas com um maior teor de ácido sulfúrico. Quando o serpentinito foi atacado com ácido fosfórico, reagindo de forma estequiométrica com 100% de MgO em diferentes temperaturas (40, 60, 80 e 100 °C) observou-se que em maiores temperaturas maiores teores de fósforo foram incorporados na estrutura da rocha. Estudos posteriores serão propostos para avaliar a eficiência da aplicação na agricultura dos materiais obtidos através do ataque da rocha com ácido fosfórico.

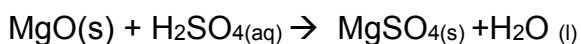
Os estudos desenvolvidos neste trabalho são preliminares e novos estudos se fazem necessários para a obtenção de mais resultados no que diz respeito à aplicação do serpentinito na agricultura.

APÊNDICES

APÊNDICES

MODIFICAÇÃO QUÍMICA 2: SULFATAÇÃO PARA O ATAQUE DO MgO

- 1) Cálculo para determinação do volume de ácido sulfúrico adicionado ao serpentinito alto:



50,0g de serpentinito alto -----18,0g de MgO

1.1. Para atacar 15 % de MgO:

MM MgO= 40,30g/mol

MM H₂SO₄= 98,0g/mol

18,0g de MgO-----100%

X----- 15%
X= 2,7g de MgO

40,30g MgO-----98,0g H₂SO₄

2,7 g-----Y
Y=6,57g de H₂SO₄

1 mol de H₂SO₄ -----98,0g

X----- 6,57g

X=0,067 mol de H₂SO₄

1 L de H₂SO₄ -----18,78 mol

Y----- 0,067mol

Y=3,6 mL de H₂SO₄

1.2. Para atacar 25 % de MgO:

MM MgO= 40,30g/mol

MM H₂SO₄= 98,0g/mol

18,0g de MgO-----100%

X----- 15%

X= 4,5g de MgO

40,30g MgO-----98,0g H₂SO₄

4,5g-----Y

Y=10,94g de H₂SO₄

1 mol de H₂SO₄ -----98,0g

X----- 10,94g

X=0,11 mol de H₂SO₄

1 L de H₂SO₄ -----18,78 mol

Y----- 0,11mol

Y=5,9 mL de H₂SO₄

1.3. Para atacar 50 % de MgO:

MM MgO= 40,30g/mol

MM H₂SO₄= 98,0g/mol

18,0g de MgO-----100%

X----- 50%

X= 9,0g de MgO

40,30g MgO-----98g H₂SO₄

9,0g-----Y

Y=21,89g de H₂SO₄

1 mol de H₂SO₄ -----98,0g

X----- 21,89g

X=0,22 mol de H₂SO₄

1 L de H₂SO₄ -----18,78 mol

Y----- 0,22mol

Y=11,90 mL de H₂SO₄

1.4. Para atacar 10% de MgO:

MM MgO= 40,30g/mol
MM H₂SO₄= 98,0g/mol

$$\begin{array}{l} 40,30\text{g MgO} \text{-----} 98,0\text{g H}_2\text{SO}_4 \\ 18,0\text{g} \text{-----} Y \\ \mathbf{Y=43,77\text{ g de H}_2\text{SO}_4} \end{array}$$

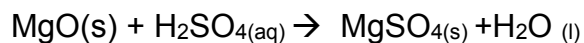
$$\begin{array}{l} 1\text{ mol de H}_2\text{SO}_4 \text{-----} 98,0\text{g} \\ X \text{-----} 43,77\text{g} \end{array}$$

$$\mathbf{X=0,45\text{ mol de H}_2\text{SO}_4}$$

$$\begin{array}{l} 1\text{ L de H}_2\text{SO}_4 \text{-----} 18,78\text{ mol} \\ Y \text{-----} 0,45\text{mol} \end{array}$$

$$\mathbf{Y=23,80\text{ mL de H}_2\text{SO}_4}$$

2) Cálculo para determinação do volume de ácido sulfúrico adicionado ao serpentinito baixo:



$$50,0\text{ g de serpentinito alto} \text{-----} 13,0\text{ g de MgO}$$

2.1. Para atacar 15 % de MgO:

MM MgO= 40,30g/mol
MM H₂SO₄= 98,0g/mol

$$13,0\text{g de MgO} \text{-----} 100\%$$

$$\begin{array}{l} X \text{-----} 15\% \\ \mathbf{X= 1,95\text{g de MgO}} \end{array}$$

$$40,30\text{g MgO} \text{-----} 98,0\text{g H}_2\text{SO}_4$$

$$\begin{array}{l} 1,95\text{g} \text{-----} Y \\ \mathbf{Y=4,75\text{g de H}_2\text{SO}_4} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4 \text{ -----} 98,0\text{g} \\ X \text{-----} 4,75\text{g} \end{array}$$

$$\mathbf{X=0,048 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4}$$

$$\begin{array}{r} 1 \text{ L de H}_2\text{SO}_4 \text{ -----} 18,78 \text{ mol} \\ Y \text{-----} 0,048\text{mol} \end{array}$$

$$\mathbf{Y=2,6 \text{ mL de H}_2\text{SO}_4}$$

2.2. Para atacar 25 % de MgO:

MM MgO= 40,30g/mol

MM H₂SO₄= 98,0g/mol

$$13,0\text{g de MgO} \text{-----} 100\%$$

$$\begin{array}{r} X \text{-----} 25\% \\ \mathbf{X= 3,25\text{g de MgO}} \end{array}$$

$$40,30\text{g MgO} \text{-----} 98,0\text{g H}_2\text{SO}_4$$

$$\begin{array}{r} 3,25\text{g} \text{-----} Y \\ \mathbf{Y=7,90\text{g de H}_2\text{SO}_4} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} 1 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4 \text{ -----} 98,0\text{g} \\ X \text{-----} 7,90\text{g} \end{array}$$

$$\mathbf{X=0,081 \text{ mol de H}_2\text{SO}_4}$$

$$\begin{array}{r} 1 \text{ L de H}_2\text{SO}_4 \text{ -----} 18,78 \text{ mol} \\ Y \text{-----} 0,081\text{mol} \end{array}$$

$$\mathbf{Y=4,3 \text{ mL de H}_2\text{SO}_4}$$

2.3. Para atacar 50 % de MgO:

MM MgO= 40,30g/mol

MM H₂SO₄= 98,0g/mol

13,0 g de MgO-----100%

X----- 50%

X= 6,5g de MgO

40,30g MgO-----98,0g H₂SO₄

6,5g-----Y

Y=15,81g de H₂SO₄

1 mol de H₂SO₄ -----98,0g

X----- 15,81g

X=0,16 mol de H₂SO₄

1 L de H₂SO₄ -----18,78 mol

Y----- 0,16 mol

Y=8,6 mL de H₂SO₄

2.4. Para atacar 100 % de MgO:

MM MgO= 40,30g/mol

MM H₂SO₄= 98,0g/mol

40,30 g MgO-----98,0g H₂SO₄

13,0g-----Y

Y=31,61g de H₂SO₄

1 mol de H₂SO₄ -----98,0g

X----- 31,61g

X=0,33 mol de H₂SO₄

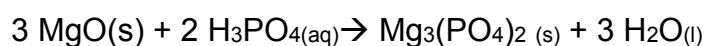
1 L de H₂SO₄ -----18,78 mol

Y----- 0,33 mol

Y=17,2 mL de H₂SO₄

MODIFICAÇÃO QUÍMICA 3: ATAQUE DO SERPENTINITO COM ÁCIDO FOSFÓRICO

- 1) Cálculo para determinação do volume de ácido fosfórico a ser adicionado no serpentinito alto de modo a atacar 100% de MgO.



$$\begin{array}{l} 3 \text{ mols de MgO} \text{-----} 2 \text{ mols de H}_3\text{PO}_4 \\ 120,9\text{g de MgO} \text{-----} 196,0\text{g de H}_3\text{PO}_4 \\ 18,0\text{g} \text{-----} X \\ \mathbf{X=14,59\text{g de H}_3\text{PO}_4} \end{array}$$

1.1. ATAQUE DE 100% DE MgO USANDO ÁCIDO FOSFÓRICO

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de H}_3\text{PO}_4 \text{----} 98,0\text{g} \\ X \text{-----} 14,59 \text{ g} \\ \mathbf{X= 0,149 \text{ mols}} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 1\text{L de H}_3\text{PO}_4 \text{-----} 17,35 \text{ mol} \\ X \text{-----} 0,149 \text{ mol} \end{array}$$

$$\mathbf{X=9,0 \text{ mL de H}_3\text{PO}_4}$$

1.2. ATAQUE DE 50% DE MgO USANDO ÁCIDO FOSFÓRICO

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol de H}_3\text{PO}_4 \text{----} 98,0\text{g} \\ X \text{-----} 7,30\text{g} \\ \mathbf{X= 0,074\text{mols}} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 1\text{L de H}_3\text{PO}_4 \text{-----} 17,35 \text{ mol} \\ X \text{-----} 0,074 \text{ mol} \end{array}$$

$$\mathbf{X=4,5 \text{ mL de H}_3\text{PO}_4}$$

ATAQUE DE 25% DE MgO USANDO ÁCIDO FOSFÓRICO

1 mol de H_3PO_4 ----98,0g

X-----3,65g

X= 0,037 mols

1L de H_3PO_4 ----- 17,35 mol

X-----0,037 mol

X= 2,2 mL de H_3PO_4

1.3. ATAQUE DE 75% DE MgO USANDO ÁCIDO FOSFÓRICO

1 mol de H_3PO_4 ----98,0g

X-----10,95g

X= 0,11 mols

1L de H_3PO_4 ----- 17,35 mol

X-----0,11 mol

X= 6,5 mL de H_3PO_4