

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DAS FIBRAS DE CRISOTILA A PARTIR DO  
TRATAMENTO COM ÁCIDO OXÁLICO**R. Borges<sup>1,\*</sup>, R. Klaic<sup>1,2</sup>, R. P. Calegari<sup>3</sup>, C. Ribeiro<sup>1</sup>, C. S. Farinas<sup>1,2</sup><sup>1</sup> Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro 1452, 13560-970, São Carlos, SP, Brazil<sup>2</sup> Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luiz, km 235, 13565-905, São Carlos, SP, Brazil<sup>3</sup> Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Av. Centenário, 303, 13416-000, Piracicaba, SP, Brazil.\* Autor correspondente, e-mail: [1roger.borges@gmail.com](mailto:1roger.borges@gmail.com)

**Resumo:** A crisotila, ou amianto branco, é um magnésio hidratado fibrossilicato com a formulação ideal  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ , um argilomineral organizado na forma de nanotubos, embalados em feixes formando fibras macroscópicas. Muitos produtos (por exemplo, telhas de fibrocimento) contêm crisotila em sua composição, o que representa um potencial risco, pois estes materiais podem liberar as fibras de crisotila pelo seu manuseio ou armazenamento inadequado. As fibras de crisotila quando presentes no ambiente ou em suspensão no ar podem causar riscos à saúde, uma vez que estão ligadas a doenças pulmonares como câncer. Portanto, existe a necessidade de promover o tratamento da crisotila residual desses materiais. Atualmente, o processo mais utilizado para destruir as fibras de crisotila é o tratamento térmico, hidrotérmico e utilização de ácidos inorgânicos fortes. Entretanto, estes processos apresentam um elevado custo e gasto energético. Neste estudo, propomos um tratamento alternativo utilizando o ácido oxálico. Uma solução de ácido oxálico (1 Molar) foi preparada e posteriormente a crisotila foi adicionada, o tratamento foi permaneceu por 30 dias sob agitação. Os resultados mostraram que o tratamento da crisotila com ácido oxálico foi eficiente para destruir totalmente as fibras de crisotila e sua estrutura química característica.

**Palavras-chave:** Poluição ambiental, Tratamento de resíduos, Ácidos orgânicos, Fertilizantes.

**STUDY OF CRISOTYLE DEGRADATION USING OXALIC ACID**

**Abstract:** Chrysotile, or white asbestos, is a hydrous magnesium fibrosilicate with the ideal formulation  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ , a clay mineral organized in the form of nanotubes, packaged in bundles forming macroscopic fibers. Many products (eg. asbestos cement) contain chrysotile fiber in their composition, which is a potential hazard, since these materials may release chrysotile fibers through improper handling or storage. Chrysotile fibers when present in the environment or in air can cause health risks, since they are linked to lung diseases such as cancer. Therefore, there is a need to promote the treatment of residual chrysotile of these materials. Currently, the most widely used method to destroy chrysotile fibers is thermal treatment, hydrothermal and use of strong inorganic acids. However, these processes have a high cost and high-energy expenditure. In this study, we propose an alternative treatment using oxalic acid. An oxalic acid solution (10 wt.%) was prepared and afterwards the chrysotile was added, the treatment was carried out for 30 days under stirring. The results showed that chrysotile treatment with oxalic acid was efficient to totally destroy chrysotile fibers and their characteristic chemical structure.

**Keywords:** Environmental pollution, Waste treatment, Organic acids, Fertilizers.

**1. Introdução**

O crisotila, ou amianto branco, é um magnésio hidratado fibrossilicato com a formulação ideal  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ , um argilomineral organizado na forma de nanotubos, embalados em feixes

formando fibras macroscópicas (LAFAYA et al., 2012; KORYTKOVAET et al., 2004; BALES e MORGAN, 1985). O uso do crisotila tem sido proibido em muitos países devido ao risco à saúde, uma vez que está ligada com doenças pulmonares como câncer (KORYTKOVA et al., 2004; DONALDSON e TRAN, 2004; BERNSTEIN et al., 2015; GUALTIERI et al., 2009). Os produtos que contêm crisotila representam um potencial risco, pois podem liberar as fibras de crisotila pelo seu manuseio ou armazenamento inadequado. Os produtos que possuem crisotila em sua composição incluem telhas de fibrocimento e reservatórios de água, que precisam ser substituída periodicamente. Após o uso estes resíduos precisam ser estocados em locais apropriados ou tratados. A literatura relata muitos métodos diferentes para destruir ou remover a toxicidade de resíduos de amianto contendo crisotila (SPASIANO e PIROZZI, 2017). O tratamento térmico e hidrotérmico são os mais eficientes e comumente aplicados, mas como altas temperaturas e / ou uso de ácidos fortes aumenta o custo de tratamento desse resíduo, no último caso, o excesso de ácido precisa ser neutralizado antes do descarte no meio ambiente (KUSIOROWSKI et al., 2013; NAM et al., 2014; ANASTASIADOU et al., 2010; BELARDI e PIGA, 2013). Uma abordagem alternativa mais ecologicamente correta que também pode ser utilizada para o tratamento de crisotila, e portanto, de artefatos de fibrocimento, é o uso de ácidos orgânicos combinados ou não processos paralelos, o tratamento promove principalmente a lixiviação da camada tetraédrica de magnésio ligado a hidroxilas, solubilizando o material e produzindo sílica amorfa. No caso do tratamento da telha de amianto devido sua composição complexa, e alta concentração de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) propicia a formação de outros produtos como, por exemplo, o oxalato de cálcio, que pode ser então utilizado em outros processos e aplicações, como fertilizantes. O material líquido resultante do tratamento da crisotila é rico em magnésio e cálcio, dois macronutrientes utilizado na agricultura para nutrição de plantas.

Preocupando-se com o desenvolvimento de metodologias e produtos que respeitem o estado de resiliência sócio-ecológica (FARLEY e VOINOV, 2016), o presente estudo teve como objetivo desenvolver uma estratégia para promover o tratamento da crisotila utilizando um ácido orgânico para destruir a principal estrutura química característica da crisotila, e assim eliminar sua toxicidade. Portanto, este estudo preliminar apresenta o comportamento de lixiviação de magnésio da estrutura de crisotila pela ação de ácido oxálico. O comportamento de lixiviação foi sistematicamente estudado e os materiais residuais foram analisados após 30 dias de contato com a solução ácida. O teor de magnésio foi obtido usando acoplamento indutivo espectroscopia de absorção atômica de chama (EAA de Chama). E os resíduos sólidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX) para analisar a destruição da estrutura de crisotila pela ácido do ácido oxálico.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Materiais

A crisotila de comprimento abaixo de 2,0 mm (SAMA7ML) ( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) foi doada pela SAMA S/A Mineração Associadas (Minaçu - GO, Brasil). O ácido oxálico (99% de pureza em massa) utilizado foi obtido de Synth (Brasil).

### 2.2. Experimento de degradação

Para avaliar o efeito do ácido oxálico na destruição das fibras de crisotila, um experimento foi conduzido adicionando-se fibras de crisotila a uma solução de ácido oxálico. Uma solução de ácido oxálico (1 Molar) foi preparada e autoclavada, após foi transferido 10 ml de solução de ácido oxálico para tubos falcon de 15 ml e posteriormente foi adicionado 15 mg de crisotila. Triplicatas de amostras foram retiradas em 3, 6, 12, 20 e 30 dias. O magnésio solubilizado/lixiviado da estrutura da crisotila foi quantificado por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (EAA) e o material residual final (30 dias) foi submetido a uma análise de Difração de Raios-X (DRX).

### 2.3. Determinação do magnésio

O Magnésio solubilizado/lixiado da estrutura da crisotila para o meio (solução de ácido oxálico) foi quantificado utilizando Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (EAA de Chama) em um equipamento PerkinElmer modelo PinAAcle 900T com chama composta de ar sintético (10 L/min) e acetileno (2,5 L/min) e comprimento de onda em 285,21 nm.

### 2.4. Caracterização

A crisotila foi caracterizada por Difração de Raios X (DRX) antes e após o tratamento com água e ácido oxálico utilizando um equipamento LabX XRD (Shimadzu, Japão). O equipamento foi operado em modo contínuo com velocidade de escaneamento de  $1^\circ \text{ min}^{-1}$ , de  $4^\circ$  a  $40^\circ$ . com Cu-K $\alpha$  radiação ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ), voltagem de 30 kV.

## 3. Resultados e Discussão

A degradação das fibras de crisotila em uma solução de ácido oxálico foi avaliada em um período de até 30 dias, onde foi monitorado a solubilização/lixiviação do magnésio contido na estrutura química da crisotila e o material final resultante do tratamento foi submetido à análise de difração de raios X para avaliar a degradação da estrutura de crisotila. Como controle também foi realizado um ensaio experimental apenas com água. A Figura 1 mostra a cinética de solubilização/lixiviação do magnésio contido na estrutura química da crisotila em uma solução de ácido oxálico e água (controle). O experimento mostrou que em apenas 3 dias de tratamento 80% do teor total de magnésio foi solubilizado/lixiado, após este período a concentração de magnésio em solução se manteve constante até o final do tratamento. Observa-se que a concentração de magnésio em solução não atingiu valores correspondente ao total de magnésio presente na estrutura da crisotila, permanecendo em 80% de solubilização/lixiviação. Entretanto, acredita-se que a solubilização/lixiviação foi de 100%, e alguns íons de magnésio em solução foram adsorvidos no material residual formado ou complexado com o ácido oxálico na forma de oxalato de magnésio.

Para o tratamento com água (controle), a solubilização do magnésio não ultrapassou 1%, mostrando que a crisotila é estável em água. Isto comprova o efeito do ácido oxálico na solubilização do magnésio e consequente destruição da estrutura das fibras de crisotila. Ressalta-se que o material líquido resultante do tratamento da crisotila é rico em magnésio e pode ser utilizado para a fertirrigação, uma vez que o magnésio é um macro nutriente importante para a nutrição de plantas (SPASIANO et al., 2015).

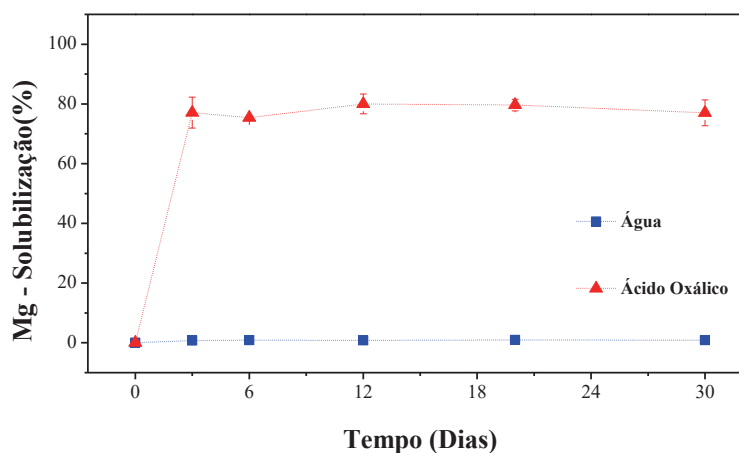
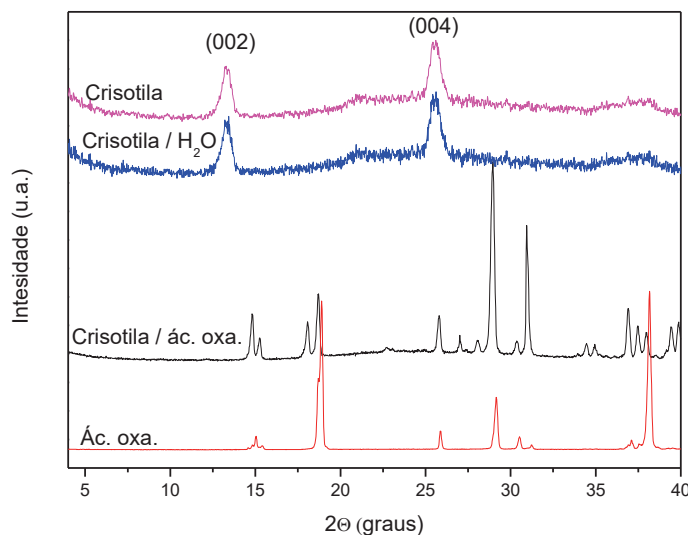


Figura 1. Cinética de solubilização do magnésio presente na estrutura da crisotila em solução de ácido oxálico.

A Figura 2 mostra a perfil de difração de raios x para a crisotila natural, crisotila tratada com ácido oxálico e a crisotila tratada apenas com água, após 30 dias de tratamento. Observa-se que o tratamento da crisotila com água não alterou o padrão de difração da crisotila, sendo compatível

com o da crisotila não tratada. Entretanto, quando tratado com ácido oxálico o perfil de difração de raios X da crisotila é alterado, os picos característicos da crisotila em (002) e (004) não são mais observados, o que evidencia a destruição da estrutura da crisotila, e portanto, a eliminação do caráter tóxico do material. Além disso, no tratamento ácido observa-se o surgimento de novos picos de difração, estes são referentes ao ácido oxálico residual precipitado juntamente com o resíduo sólido do tratamento durante a etapa de secagem. Dessa forma, comprovou-se o efeito do ácido oxálico no tratamento das fibras de crisotila.

A)



B)

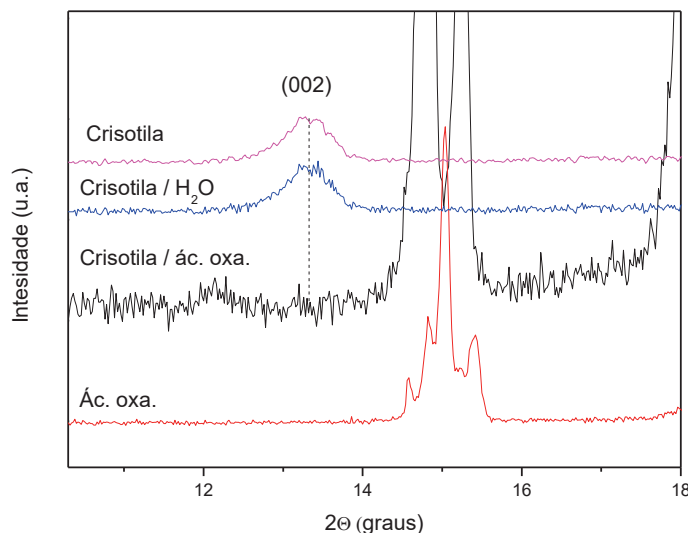


Figura 2. Padrão de difração de raios X para a crisotila natural e para os materiais residuais do tratamento da crisotila com ácido oxálico e água. A) região e 4-40 2θ(°) B) região e 4-18 2θ(°).

#### 4. Conclusões

Os resultados mostraram que o tratamento das fibras de crisotila com ácido oxálico foi eficiente para promover o tratamento da crisotila. Observou-se a completa destruição da estrutura química das fibras de crisotila e a solubilização/lixiviação do teor de magnésio total de crisotila em torno de 6 dias de tratamento. Portanto, o tratamento da crisotila com ácido oxálico pode ser uma alternativa de menor impacto ambiental, menor gasto energético e custo, com a vantagem de o material resultante residual poder ser utilizado na nutrição de plantas para fertirrigação.

### Agradecimentos

Agradecemos a FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), e CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior). Os autores também agradecem a Embrapa Instrumentação, laboratório de Agroenergia e ao laboratório de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio (LNNA) por darem suporte ao desenvolvimento desta pesquisa.

### Referências

- Anastasiadou, K.; Axiotis, D.; Gidarakos, E. Hydrothermal conversion of chrysotile asbestos using near supercritical conditions. *J. Hazard Mater.*, v. 179, 926-932, 2010.
- Bales, R. C.; Morgan, J. J. Surface charge and adsorption properties of chrysotile asbestos in natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, v. 19, 1213-1219, 1985.
- Belardi, G.; Piga, L. Influence of calcium carbonate on the decomposition of asbestos contained in end-of-life products. *Thermochim. Acta*, v. 573, 220-228, 2013.
- Bernstein, D. M.; Rogers, R. A.; Sepulveda, R.; Kunzendorf, P.; Bellmann, B.; Ernst, H.; Creutzenberg, O.; Phillips, J. I. Evaluation of the fate and pathological response in the lung and pleura of brake dust alone and in combination with added chrysotile compared to crocidolite asbestos following short-term inhalation exposure. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, v. 283, 20-34, 2015.
- Donaldson, K.; Tran, C. L. An introduction to the short-term toxicology of respirable industrial fibres. *Mutat. Res.*, v. 553, 5-9, 2004.
- Farley, J.; Voinov, A. Economics, socio-ecological resilience and ecosystem services. *J. Environ. Manag.*, v. 183, 389-398, 2016.
- Gualtieri, A. F.; Mangano, D.; Gualtieri, M. L.; Ricchi, A.; Foresti, E.; Lesci, G.; Roveri, N.; Mariotti, M.; Pecchini, G. Ambient monitoring of asbestos in selected Italian living areas. *J. Environ. Manag.*, v. 90, 3540-3552, 2009.
- Korytkova, E. N.; Maslov, A. V.; Pivovarova, L. N.; Drozdova, I. A.; Gusarov, V. V. Formation of  $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$  nanotubes under hydrothermal conditions. *Glass Phys. Chem.*, v. 30, 51-55, 2004.
- Kusiorowski, R.; Zaremba, T.; Piotrowski, J.; Gerle, A. Thermal decomposition of asbestos-containing materials. *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 113, 179-188, 2013.
- Lafaya, R.; Montes-Hernandez, G.; Janots, E.; Chiriac, R.; Findling, N.; Toche, F. Mineral replacement rate of olivine by chrysotile and brucite under high alkaline conditions. *J. Cryst. Growth*, v. 347, 62-72, 2012.
- Nam, S. N.; Jeong, S.; Lim, H. Thermochemical destruction of asbestos-containing roofing slate and the feasibility of using recycled waste sulfuric acid. *J. Hazard Mater.*, v. 265, 151-157, 2014.
- Senbayram, M.; Gransee, A.; Wahle, V.; Thiel, H. Role of magnesium fertilisers in agriculture: plant-soil continuum. *Crop & Pasture Science*, v. 66, 1219-1229, 2015.
- Spasiano, D.; Pirozzi, F. Treatments of asbestos containing wastes. *J. Environ. Manag.* v. 204, 82-91, 2017.