



ANAIS

XXV JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA e I JORNADA DE INICIAÇÃO EM DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO E INOVAÇÃO

Rio de Janeiro
25, 26 e 27 de julho de 2017
CETEM - Centro de Tecnologia Mineral

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Michel Miguel Elias Temer Lulia

Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES

Gilberto Kassab

Ministro de Estado da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações

Elton Santa Fé Zacarias

Secretário-Executivo

Luiz Henrique da Silva Borda

Diretor Substituto de Gestão das Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais da Secretaria Executiva

Luiz Henrique da Silva Borda

Coordenador-Geral das Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Fernando Antonio Freitas Lins

Diretor

Robson de Araújo D'Ávila

Coordenador de Planejamento, Gestão e Inovação - COPGI

Claudio Luiz Schneider

Coordenador de Processamento e Tecnologias Minerais - COPTM

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA

Francisco Wilson Hollanda Vidal

Coordenador de Rochas Ornamentais e Minerais Industriais - COROM

José Antônio Pires de Mello

Coordenador de Análises Minerais - COAMI

Durval Costa Reis

Coordenador de Administração – COADM

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

**XXV JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E I JORNADA DE INICIAÇÃO
EM DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO E INOVAÇÃO**

25 anos incentivando novos talentos para o setor mineral

Rio de Janeiro, 25 a 27 de julho de 2017

Copyright © 2017 CETEM/MCTIC

Todos os direitos reservados.
A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
Constitui violação de copyright (Lei 5.988).

COMISSÃO INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

Coordenadora

Dra. Ellen Cristine Giese

Vice-Coordenador

Dr. Elves Matiolo

Membros

Prof. Dr. Luiz Carlos Bertolino
Renata Queiroz Affonso
Thatyana Pimentel Rodrigo de Freitas

COMISSÃO EXTERNA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

Prof. Maurício Leonardo Torem – PUC-RIO (Coordenador da Comissão)
Dr. José Carlos D'Abreu – PUC-RIO
Dr. José Farias de Oliveira - UFRJ
Msc. Ricardo Cecci – SENAI/CETIQ
Prof. Delmo Santiago Vaitsman – UFRJ
Prof. Júlio Cezar Mendes – UFRJ
Prof. Antonio Luiz Pinheiro – IFES
Prof. Ciro Alexandre Ávila – UFRJ
Dra. Maria Heloísa B. de Oliveira Frascá – MHB Consultoria

DIGITAÇÃO

Todos os textos, resultados e informações apresentadas nesta edição são de inteira responsabilidade de seu(s) autor(es).

EDITORACÃO

Valéria Cristina de Souza

ARTE GRÁFICA

Tatiana Duarte Cardozo de Pina

Informações:

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Av. Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ
Homepage: www.cetem.gov.br

Jornada de Iniciação Científica.

Anais da XXV Jornada de Iniciação Científica e I Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. Eds. Ellen Cristine Giese e Elves Matiolo. __Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2017.

233 p.: il. (Jornada de Iniciação Científica, 25 a 27)

1. Ciência e tecnologia. 2. Pesquisa. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Giese, Ellen Cristine (Ed.). III. Matiolo, Elves. (Ed.). IV. Título.

CDD-001.4

ISBN 978-85-8261-069-5

PREFÁCIO

É com satisfação que apresentamos os Anais da XXV Jornada de Iniciação Científica e I Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (XXV JIC & JIDTI) promovida pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) nos dias 25, 26 e 27 de julho de 2017 no Auditório Prof. Roberto Villas-Bôas, na sede do CETEM. São 47 trabalhos científicos abrangendo as mais diversas áreas do conhecimento relacionadas ao tratamento, beneficiamento e caracterização química e mineralógica de minérios e de rejeitos da mineração, hidrometalurgia e bioprocessos, diagnósticos da mineração (avaliação do ciclo de vida e toxicologia), tecnologias ambientais e tecnologias para o desenvolvimento sustentável, entre outros. Os mais de 70 autores envolvidos nesses trabalhos mostram a importância do desenvolvimento científico, com foco na inovação tecnológica para o setor minerometalúrgico, o que está de acordo com a missão institucional do CETEM.

Durante a XXV JIC & I JIDTI, as pesquisas realizadas pelos bolsistas de IC, IDTI e estagiários no CETEM foram divulgadas à comunidade na forma de 45 comunicações orais públicas, constituindo-se num mecanismo de socialização do conhecimento e de aprimoramento das pesquisas, por meio das arguições realizadas pelos membros da banca, a qual foi composta pelos professores e pesquisadores Maurício Leonardo Torem (PUC), presidente; Ciro Alexandre Ávila (UFRJ), José Carlos D'Abreu (PUC), José Farias de Oliveira (UFRJ), Júlio Cezar Mendes (UFRJ), Maria Heloísa Barros de Oliveira Frascá (MHB Consultoria), Antonio Luiz Pinheiro (IFES), Ricardo Cecci (SENAI/CETIQ) e Delmo Santiago Vaitsman (UFRJ).

É importante destacar que no período 2016/2017 o CETEM contou com 43 bolsistas CNPq-PIBIC e 2 bolsistas CNPq-PIBITI. Os bolsistas foram oriundos das seguintes instituições de ensino do Estado do Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ), Universidade Federal Fluminense (UFF), Instituto Federal do Rio de Janeiro (IFRJ), Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET/RJ), Universidade Unigranrio (UNIGRANRIO), Universidade Católica de Petrópolis (UCP) e Universidade Castelo Branco (UCB).

A palestra de abertura da XXV JIC & I JIDTI foi realizada pelo Dr. Adelson Antonio de Castro, do NIT-Rio, com o tema “Empreendedorismo nos Institutos do MCTIC”. A premiação dos trabalhos destaques ocorreu na sessão de encerramento e foi precedida pela palestra “O PIBITI e ações de inovação tecnológica no CNPq” proferida pelo Diretor de Cooperação Institucional do CNPq, Dr. José Ricardo de Santana.

Os melhores trabalhos da XXV JIC & JIDTI de acordo com a banca avaliadora foram:

➤ Destaque dos Destaques

“OBTENÇÃO DE DISPRÓSIO PRESENTE NUMA MISTURA DE TERRAS RARAS PESADAS EMPREGANDO A TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES”, apresentado pela aluna Renata Maria de Freitas e orientado por Ysrael Marrero Vera.

➤ Destaque Inovação Tecnológica

“APLICAÇÃO DE RESINA POLIURETANA À BASE DE ÓLEO DE MAMONA NO PROCESSO DE ENVELOPAMENTO DE BLOCOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS”, apresentado pela aluna Bruna dos Santos Cezar Ferreira e orientado por Leonardo Lyrio.

➤ **Destaques**

“AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS Ca^{2+} NA FLOTAÇÃO DE CALCITA DO MINÉRIO DE SANTA QUITÉRIA COM USO DE CO_2 ” apresentado pela aluna Suzanne Marques Freire de Mello e orientado por Elves Matiolo.

“AVALIAÇÃO DO TAMANHO DE BOLHAS E HOLD UP DA COLUNA DE FLOTAÇÃO DE 3" DO CETEM”, apresentado pelo aluno Estevão Gomes da Cruz Barreto e orientado por Hudson Couto.

“ISOLAMENTO DE BACTÉRIAS OXIDANTES DE ENXOFRE PARA POSTERIOR UTILIZAÇÃO EM ESTUDOS DE LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIO AURÍFERO”, apresentado pela aluna Andriela Dutra Norberto de Oliveira e orientado por Luiz Gonzaga Sobral.

“ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO DA ADSORÇÃO DE ÍON Hg^{+2} POR PLYGORSKITA EM EFLUENTE SINTÉTICO”, apresentado pela aluna Rayssa Paula Paz Furlanetto e orientado por Vitor Brandão.

“MINERALOGIA DO CARBONATITO DE CATALÃO I, COM ÊNFASE NOS MINERAIS PORTADORES DE ELEMENTOS TERRAS RARAS”, apresentado pela aluna Gabriela Pereira Silva e orientado por Reiner Neumann.

“COMPARATIVO ENTRE DADOS DE INVENTÁRIOS DE CICLO DE VIDA DE ROCHAS ORNAMENTAIS (2011-2012 X 2015-2016) EVIDENCIANDO OS INSUMOS DA SERRAGEM E POLIMENTO”, apresentado pela aluna Silmara Faico Rocha e orientado por Mônica Borlini.

“AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO PRÓXIMO AOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO E BENEFICIAMENTO DE CALCÁRIO”, apresentado pela aluna Renata Costalonga Drumond e orientado por Mônica Borlini.

“PRODUÇÃO DE ÓRTESES CRANIANAS PARA BEBÊS UTILIZANDO POLIURETANO E MICA”, apresentado pela aluna Gabriela Fernandes Lacerda e orientado por Roberto Carlos.

“MEDIÇÃO DA PERDA De MASSA DE REBOLOS ABRASIVOS ECOLÓGICOS UTILIZADOS NO POLIMENTO DE ROCHAS ORNAMENTAIS REFORÇADOS COM SÍLICA ORIUNDA DA QUEIMA DA PALHA DO ARROZ”, apresentado pela aluna Wana Favero Gaburo Dorigo e orientado por Leonardo Lyrio.

➤ **Destaque dos Estagiários**

“IMPORTÂNCIA DO SUPORTE TECNOLÓGICO EM PRÁTICAS DE CONSERVAÇÃO E RESTAURAÇÃO DO MOSTEIRO DE SÃO BENTO” apresentado pelo aluno Daniel Silva Barbutti e orientado por Roberto Carlos.

➤ **Prêmio ABIROCHAS**

“MEDIÇÃO DA PERDA De MASSA DE REBOLOS ABRASIVOS ECOLÓGICOS UTILIZADOS NO POLIMENTO DE ROCHAS ORNAMENTAIS REFORÇADOS COM SÍLICA ORIUNDA DA QUEIMA DA PALHA DO ARROZ”, apresentado pela aluna Wana Favero Gaburo Dorigo e orientado por Leonardo Lyrio.

“COMPARATIVO ENTRE DADOS DE INVENTÁRIOS DE CICLO DE VIDA DE ROCHAS ORNAMENTAIS (2011-2012 X 2015-2016) EVIDENCIANDO OS INSUMOS DA SERRAGEM E POLIMENTO”, apresentado pela aluna Silmara Faico Rocha e orientado por Mônica Borlini.

Com a realização da XXV JIC & I JIDTI e publicação destes anais, encerramos mais um ciclo de aprendizado e desenvolvimento científico e tecnológico pelos bolsistas do CETEM, que culmina na disseminação do conhecimento e colabora na formação de alunos aptos tanto para a carreira científica quanto para o mercado de trabalho. A comissão organizadora e a diretoria do CETEM parabenizam a todos os envolvidos pela dedicação e pelos excelentes trabalhos apresentados.

Fernando A. Freitas Lins
Diretor do CETEM

Ellen Cristine Giese
Coordenadora do Programa Institucional PIBIC e PIBITI

INFLUÊNCIA DE FLOCULANTES NA FILTRAGEM DE LAMA VERMELHA PARA DISPOSIÇÃO EM PILHA

INFLUENCE OF FLOCCULANT POLYMERS IN THE RED MUD FILTRATION AIMING DRY STACKING DISPOSAL

Afrânio Augusto Gomes Gonçalves

Aluno de Graduação de Engenharia Mecânica, 9º período, Universidade
Católica de Petrópolis

Período PIBIC/CETEM: setembro de 2015 a julho de 2017,
agomes@cetem.gov.br

Sílvia Cristina Alves França

Orientadora, Engenheira Química, D.Sc.
sfranca@cetem.gov.br

RESUMO

A lama vermelha é um resíduo importante na indústria mineral, devido à quantidade produzida e à sua elevada alcalinidade; portanto, a seu sistema ideal de disposição é em forma de pilhas. Nesse trabalho tem-se como objetivo avaliar o uso de polímeros floculantes e sua influência no processo de filtragem de rejeito espessado de lama vermelha, para que seja possível a sua disposição na forma de pilha (*dry stacking*). Foram estudados rejeitos com concentrações de sólidos entre 57 e 63%, floculadas com dois polímeros diferentes, nas dosagens de 80, 140 e 200 g/t. Os testes de filtragem foram realizados no equipamento Filtratest®, para $\Delta P=1$ bar. Os resultados apontam notável influência do floculante na eficiência de desaguamento e na umidade final da torta, com valores na faixa de 10-14%. Esses rejeitos de baixa umidade e elevada densidade poderão ser dispostos em forma de pilhas, que são ambientalmente mais seguras do que as barragens de rejeito convencionais.

Palavras chave: filtragem, sedimentos floculados, disposição em pilhas.

ABSTRACT

The red mud is an important tailing in the mineral industry, due to the high amount produced and its alkalinity. Therefore, the ideal disposal system for this tailing is dry stacking. This study aims to evaluate the use of flocculant polymers and their influence in the red mud filtration, to cake disposal in a dry way. Thickened tailing were studied, with solids concentration ranging from 57 to 63% solids; these tailings were flocculated with two different polymers, under dosages of 80, 140 and 20 g/t. Filtration tests were performed in a Filtratest® bench equipment, at pressure drop $\Delta P=1$ bar. The results show a remarkable influence of the flocculant on the dewatering efficiency and the cake moisture, with values in the range of 10-14%. These low moisture and high density tailings can be disposed as piles, which are environmentally safer than conventional tailings dams.

Keywords: filtration, thickened tailings, red mud, dry stacking.

1. INTRODUÇÃO

A lama vermelha é um resíduo de elevada alcalinidade, produzido no processo Bayer, de obtenção de alumina. O seu descarte é considerado como um desafio importante para a indústria mineral, devido à grande quantidade produzida e às dificuldades operacionais no seu desaguamento, para que possa ser disposta de forma ambientalmente segura.

A filtração é uma das operações unitárias de desaguamento mais empregadas na produção de material de baixa umidade. Seja para finalização de um produto ou disposição de um rejeito, a filtração visa, não somente a geração de produtos com elevada concentração de sólidos, para transporte ou descarte (Qi *et al.*, 2011), mas também a recuperação de água de processo.

A filtração sob pressão é caracterizada pela aplicação de uma pressão positiva na polpa, sendo uma das principais vantagens dessa operação a produção de tortas com menor teor de umidade, em comparação com outras tecnologias de filtração (Nery, 2013). Na filtração a vazão de filtrado depende da diferença de pressão aplicada, da resistência do meio filtrante e da resistividade da torta, conforme Equação 1:

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu\alpha W}{2\Delta PA^2} V + \frac{\mu R_m}{\Delta PA} \quad [1]$$

onde, V é o volume do filtrado (m³), t é o tempo de filtração (s), A é a área do filtro (m²), ΔP é a queda de pressão (Pa), μ é a viscosidade do filtrado (Pa.s), α é a resistência específica da torta (m/kg), w é a concentração de sólidos (kg/m³) e R_m é a resistência ao meio filtrante.

Outra forma de auxiliar na redução da umidade de um produto filtrado é por meio da adição de polímeros floculantes, que atuam na agregação de partículas, levando à formação de tortas mais compressíveis. O aprisionamento de água na estrutura dos flocos dependerá do tamanho da cadeia polimérica e das interações de superfície entre partículas e moléculas do polímero (Russeaux e Ferland, 2009; Gadelha e França, 2015).

Quando partículas finas são agregadas, para formar flocos, a filtrabilidade é significativamente melhorada (Xu, 2008; Concha, 2014). Muitas vezes, faz-se necessário cisalhar o sedimento antes da filtração, a fim de quebrar os flocos e permitir a liberação da água retida no interior da sua estrutura (Oliveira, 2004).

Assim, pode-se produzir material filtrado de baixa umidade e, ainda, possibilitar a recirculação do filtrado de baixa turbidez para uso industrial.

2. OBJETIVOS

Estudar a influência de polímeros floculantes na filtração sob pressão de lama vermelha e as variáveis envolvidas no desaguamento, visando à produção de tortas com baixa umidade, que permitam o seu empilhamento a seco, além de avaliar a possibilidade de tratamento e reuso do filtrado como água de processo.

3. METODOLOGIA

3.1. Preparo da Amostra e Reagentes

A amostra de lama vermelha estudada é proveniente de uma refinaria de alumina no estado do Pará. Os sedimentos espessados apresentaram concentrações de sólidos na faixa de 57 a 63% e foram produzidos a partir da sedimentação descontínua de polpas de lama vermelha, com 10, 20 e 30% de sólidos, floculadas com polímeros Magnafloc LT-7990 (M) e Zetag 7565 (Z), ambos catiônicos, nas dosagens de 80, 140 e 200 g/t.

3.2. Ensaios de Filtragem

Os ensaios de filtragem foram realizados em equipamento de bancada Filtratest, a uma queda de pressão $\Delta P=1$ bar. A área de filtragem é de $19,63 \text{ cm}^2$ e o meio filtrante de polipropileno, com fios de multifilamentos e permeabilidade ao ar de $1,5\text{-}5 \text{ m}^3/\text{min}/\text{m}^2$.

Cerca de 50 mL de amostra do sedimento espessado foram alimentados no compartimento de filtragem. Após a vedação do compartimento, iniciou-se a alimentação do ar comprimido para promover a pressão desejada. Ao detectar a queda da primeira gota de filtrado no recipiente posicionado sobre a balança, o tempo de filtragem começou a ser contabilizado e a interrupção se deu no momento em que a camada de água desapareceu através da superfície da torta. Os experimentos foram realizados em triplicata, para cada sedimento avaliado.

A avaliação da operação de filtragem foi feita por meio do tempo de filtragem, umidade final da torta (por secagem) e turbidez do filtrado (turbidímetro Hach 2100P).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Curvas de Filtragem

As curvas de filtragem mostram a relação entre o volume do filtrado e o tempo de operação. Nas Figuras 1, 2 e 3 são apresentados os resultados de filtrabilidade para os sedimentos de lama vermelha.

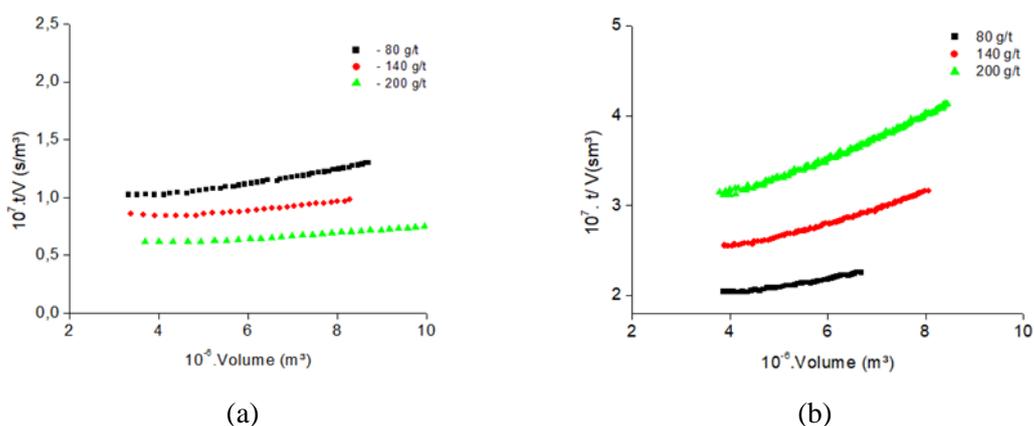


Figura 1: Curvas de filtragem para os sedimentos formados a partir de polpas de lama vermelha (10% sólidos) floculados com Magnafloc (a) e Zetag (b).

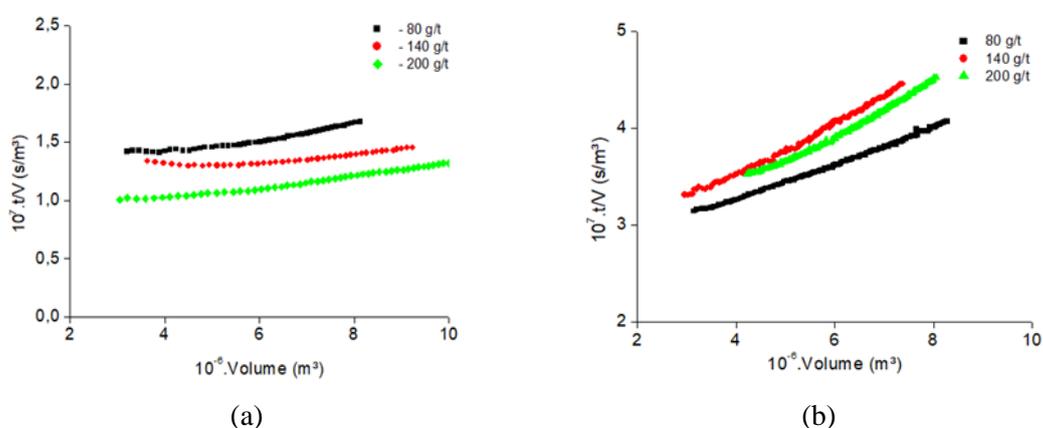


Figura 2: Curvas de filtragem para os sedimentos formados a partir de polpas de lama vermelha (20% sólidos) floculadas com Magnafloc (a) e Zetag (b).

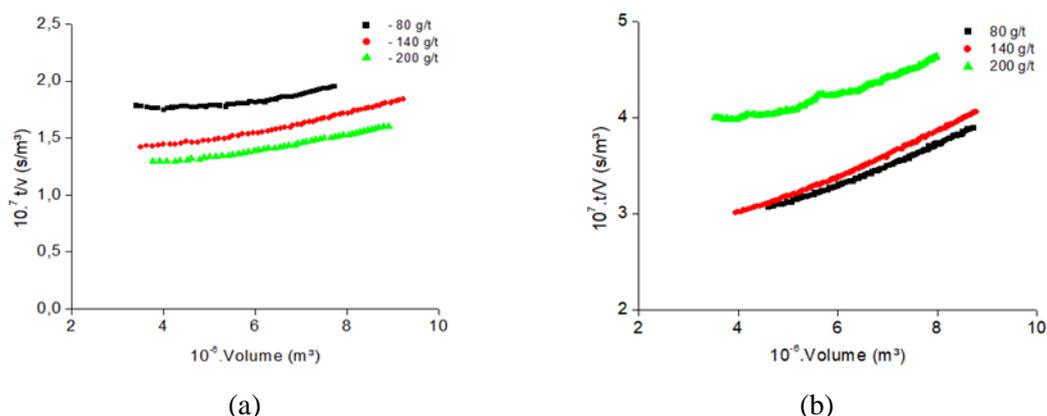


Figura 3: Curvas de filtragem para os sedimentos formados a partir de polpas de lama vermelha (20% sólidos) floculadas com Magnafloc (A) e Zetag (b).

Para todas as curvas de filtragem é possível observar que o tempo necessário para desaguamento dos sedimentos de lama vermelha foi maior para aqueles floculados com o polímero Zetag, considerando um mesmo volume de filtrado. Esse fato pode estar relacionado à viscosidade do polímero floculante e/ou à intensidade das interações hidrofóbicas entre o polímero e as partículas (Parsapour *et al.*, 2014), que dificulta o desprendimento da água da estrutura do floco.

Pela análise das curvas das Figuras 1(a), 2(a) e 3(a) nota-se que a filtrabilidade do sedimento floculado com Magnafloc diminui, com o aumento da concentração de sólidos. Por outro lado, maiores dosagens de polímero aumentam a eficiência do desaguamento. Já para os sedimentos floculados com o Zetag, Figuras 1(b), 2(b) e 3(b), o aumento da dosagem do polímero não teve influência positiva na filtrabilidade da torta, com os melhores resultados sendo obtidos para a dosagem de 80 g/t.

4.2. Tempo de Filtragem e Umidade da Torta

A Tabela 1 contém os dados e resultados mais importantes da filtragem dos sedimentos. Tomando-se como exemplo os sedimentos formados a partir das polpas com 30% de sólidos e floculados com 140 g/t de ambos os polímeros, tem-se que para produzir tortas com umidades de 12,5 e 12,8%, os tempos de filtragem requeridos foram de 190 e 377 segundos, respectivamente; isso significa quase o dobro do tempo para um produto com a mesma especificação.

Tabela 1: Parâmetros e resultados de filtragem para sedimentos de lama vermelha.

C _s polpa (%)	Parâmetros da filtragem	Dosagens de floculantes (g/t)					
		80		140		200	
		M	Z	M	Z	M	Z
10	C _s sedimento (%)	60,6	59,0	53,6	60,3	53,4	60,0
	Umidade (%)	10,4	11,7	10,4	11,2	10,7	11,5
	t filtragem (s)	124	158	82	265	98	358
20	C _s sedimento (%)	61,0	62,8	57,3	63,4	58,0	63,6
	Umidade (%)	12,0	12,2	13,2	12,6	12,1	12,4
	t filtragem (s)	157	337	149	342	155	445
30	C _s sedimento (%)	60,6	63,7	61,4	62,1	58,9	62,5
	Umidade (%)	12,7	12,3	12,5	12,8	13,7	14,4
	t filtragem (s)	159	363	190	377	150	387

As tortas formadas, com umidades na faixa de 12-13%, podem ser descartadas por deposição a seco (*dry stacking*), minimizando os riscos de extravasamento ou percolação de líquido, observados nas barragens convencionais. Os valores de turbidez do filtrado ficaram acima de 1000 NTU, mostrando que ainda há muitas partículas superfinais desagregadas da torta e passando através do tecido filtrante.

5. CONCLUSÕES

Polímeros flocculantes podem aumentar a eficiência de desaguamento de rejeitos minerais, porém as propriedades dos sólidos e dos polímeros, bem como suas interações, devem ser conhecidas e bem compreendidas para que as variáveis e custos operacionais não sejam afetados negativamente. O polímero Magnafloc promoveu as melhores taxas de filtragem para o sedimento de lama vermelha e as menores umidades residuais das tortas produzidas.

O nível de compactação das tortas de baixa umidade (12-13%) dificultará a percolação de água nas pilhas de rejeitos e conseqüentemente, o espalhamento indevido do mesmo, o que é ambientalmente importante.

A turbidez do filtrado precisa ser reduzida para valores de 100 NTU, por meio de troca do tecido filtrante, utilização conjugada de polímeros (alto e baixo pesos moleculares) ou redução da pressão de operação, para viabilizar o reuso da água no processo industrial.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e ao CETEM pela estrutura fornecida. Agradecimento especial à pesquisadora Bruna Trampus, pelo grande auxílio na supervisão do trabalho experimental.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CONCHA, F. Solid-liquid separation in the mining industry. Chap. 7 - Particle aggregation by coagulation and flocculation. Springer Ed., 2014.
- GADELHA, T. S.; FRANÇA, S. C. A. Polymer Assessment for Dewatering and Filtration of Nickel Ore Tailings. Proceedings of 4th International Seminar on Environmental Issues in Mining (Enviromine 2015). Lima, Peru, 2015.
- NERY, K. D. Caracterização geotécnica e avaliação da compactação de um resíduo da produção de alumina (lama vermelha) desaguado por filtro prensa. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2013.
- OLIVEIRA, M. L. M.; LUZ, J. A. M.; LACERDA, C. M. M. Espessamento e filtragem. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, Brasil, p. 4-42, 2014.
- QI, Y., THAPA, K. B., HOADLEY, A. F. A. Application of filtration aids for improving sludge dewatering properties –A review. **Chemical Engineering Journal**, vol. 58, p.373-384, 2011.
- RUSSEAU, J. M.; FERLAND, P. Impact of excess synthetic flocculent on security filtration. **Light Metals**, p. 157-161, 2009.
- XU, Y.; DABROSA, T.; KAN, J. Filterability of oil sands tailings. **Process Safety and Environment Protection**, vol. 86, p. 268-276, 2008.

AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE CRÔNICA DE RESÍDUO TRATADO DE MINERAÇÃO DE CARVÃO EM CENÁRIO DE DISPOSIÇÃO TERRESTRE

ECOTOXICOLOGICAL EVALUATION OF A TREATED COAL MINING WASTE IN SCENARIO OF TERRESTRIAL DISPOSAL

Aline Freire Serrano

Aluno de Graduação da Geografia, 5º período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM: Agosto de 2016 a Julho de 2017
afserrano16@gmail.com

Zuleica Carmen Castilhos

Orientadora, Geoquímica Ambiental, D.Sc.
zcastilhos@cetem.gov.br

Ricardo Gonçalves Cesar

Orientador, Geoquímica Ambiental, D.Sc.
ricardogc.geo@gmail.com

RESUMO

O presente trabalho trata da avaliação ecotoxicológica de um resíduo tratado de mineração de carvão, oriundo da região carbonífera sul catarinense. O tratamento aplicado consistiu na separação das partículas conforme sua densidade, gerando três frações: pesada, mista e leve; com alto, intermediário e baixo teor de pirita, respectivamente. O resíduo foi avaliado com base na quantificação de metais pesados e execução de bioensaios crônicos com *Eisenia andrei* e *Folsomia candida*. Os bioensaios foram somente aplicados em da fração mista com um solo local nas seguintes proporções: 0, 6, 12, 24 e 50%. Os resultados revelaram que as concentrações de metais na fração mista do resíduo estavam em concordância com os valores do CONAMA 420/2009, para qualidade de solos. Os bioensaios com oligoquetas revelaram ausência de mortalidade e de perda de biomassa dos animais para a maior dose testada (50%). Para ambos os organismos, somente as duas maiores doses testadas (24 e 50%) causaram efeitos significativos à reprodução dos animais. A priori, a disposição terrestre da fração mista deste resíduo somente oferece risco significativo à saúde da fauna de solo em elevadas dosagens de aplicação no solo.

Palavras chave: minhocas, colêmbolos, drenagem ácida.

ABSTRACT

This work proposes the ecotoxicological evaluation of a process for treating a coal mining waste in southern Santa Catarina State. Such treatment consisted of the separation of particles according to its density, thus generating three fractions: heavy, mixed and light ones, with high, intermediary and low content of pyrite, respectively. The waste was evaluated through metal determination and chronic bioassays with *Eisenia andrei* e *Folsomia candida*. The bioassays were only applied to the mixed fraction. Mixtures of the mixed fraction with a pure soil were prepared for the following proportions: 0, 6, 12, 24 and 50%. The results generally revealed metal concentrations in the mixed fraction were in agreement with the valued proposed by Brazilian law (CONAMA) for soil quality. The chronic bioassay with earthworms indicated significant biomass loss for the 50% dose. For both organisms, significant reduction on the reproduction was only detected for the 24 and 50% doses of residue application onto soil. The toxicity of the tested residue seems to be low to soil fauna, except for high dosages of waste application onto soil.

Keywords: earthworms, springtails, acid drainage.

1. INTRODUÇÃO

A mineração de carvão, nos moldes até então executados no Brasil, tem trazido sérios ao ecossistema. A pirita contida nos resíduos e estéreis do carvão pode ser oxidada por exposição às águas pluviais e ao oxigênio, gerando o fenômeno da drenagem ácida de minas (DAM). A DAM se caracteriza por soluções contendo ácido sulfúrico capazes de decrescer substancialmente o pH dos solos e ecossistemas aquáticos vizinhos. (Castilhos *et al.*, 2010; Cesar *et al.*, 2013). A região carbonífera sul catarinense sofre há décadas com os impactos decorrentes da DAM (Cesar *et al.*, 2013) e a maior parte dos estudos geoambientais executados naquela região privilegiou a avaliação do comportamento hidrogeoquímico de contaminantes e a avaliação de risco ecológico aquático (Cesar *et al.*, 2013). Estudos focados nos impactos à saúde do ecossistema do solo ainda são escassos, sobretudo em termos de fauna edáfica. Neste sentido, a execução de bioensaios com organismos de solo é promissora, pois complementa os dados já existentes para organismos aquáticos (Cesar *et al.*, 2013).

No caso dos solos, os oligoquetas edáficos (*Eisenia andrei*) e colêmbolos (*Folsomia cándida*) têm sido amplamente utilizados como organismos-teste na avaliação ecotoxicológica de solos contaminados, visto que possuem curto ciclo de vida, são simples de serem criadas em laboratório e são de alta relevância ecológica, servindo de alimento para diversas outras espécies terrestres.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho propõe a avaliação ecotoxicológica de um resíduo de mineração de carvão tratado, com base bioensaios crônicos com *E. andrei* e *F. candida*, para disposição terrestre.

3. METODOLOGIA

3.1. Amostras

O resíduo de mineração de carvão foi obtido na bacia carbonífera sul catarinense e foi submetido a um tratamento realizado pela equipe do CETEM, que consistiu, basicamente, na separação das partículas conforme sua densidade. Para detalhes do tratamento, consulte Amaral-Filho *et al.*, (2009). Dessa forma, foram geradas três frações: fração leve (com baixo teor de pirita), fração mista (com teor intermediário de pirita) e fração pesada (com alto teor de pirita). No âmbito da avaliação ecotoxicológica, neste trabalho são apresentados somente os resultados de toxicidade referentes à fração mista, de maior interesse ambiental devido ao grande volume de material gerado e com necessidade freqüente de disposição terrestre. Estudos exploratórios indicaram baixa toxicidade aguda da fração mista do resíduo para oligoquetas edáficos (minhocas), indicando a necessidade de se investigar a toxicidade crônica do material (Cesar *et al.*, 2017).

3.2. Bioensaio Crônico de Reprodução com Oligoquetas Edáficos (*Eisenia andrei*)

Para esses bioensaios, a fração mista do resíduo foi misturada com um solo artificial (70% de areia quartzosa, 20% de caulim e 10% do pó da fibra de casca de coco – Garcia, 2004) nas seguintes proporções: 0, 6, 12, 24 e 50%. A escolha por essas dosagens de resíduo foi baseada em resultados de bioensaios agudos prévios, que acusaram ausência de mortalidade significativa para as doses supracitadas (Cesar *et al.*, 2017). O bioensaio foi realizado conforme ISO (1998) e consistiu na exposição de 10 oligoquetas adultos de peso semelhante por réplica (4), em ciclos de 16 horas de luz e 8 horas de escuridão. Ao longo de 28 dias, esterco moído foi servido uma vez por semana como alimento. Após 28 dias de exposição, os organismos adultos sobreviventes são pesados para verificação da perda de biomassa, avaliada com base no peso médio inicial e final dos animais, isto é, antes e após a exposição. Ao final desta primeira etapa, o solo-teste fica incubado por mais 28 dias, para a eclosão dos casulos. A contagem dos juvenis foi auxiliada por um banho-maria colocado na base do recipiente-teste, e os juvenis foram retirados com auxílio de uma pinça, e posteriormente contados.

3.3. Bioensaio Crônico de Reprodução com Colêmbolos (*Folsomia candida*)

Para esses bioensaios, a fração mista do resíduo foi misturada com um solo local nas mesmas proporções aplicadas nos ensaios com oligoquetas. Os ensaios foram conduzidos com cinco réplicas contendo dez animais (entre 10-12 dias de idade) e 30g de solo-teste (ISO, 1999). Os recipientes-teste foram semanalmente abertos para aerar o sistema e ajustar a umidade. Cerca de 25mg de fermento granulado foi servido como alimento ao longo do ensaio. Após 28 dias de experimento, os recipientes-testes foram preenchidos com água, sendo adicionadas algumas gotas de tinta azul. Após flutuarem sobre a superfície da água, os organismos adultos e jovens foram contados.

3.4. Determinação de Metais Pesados

A determinação da concentração total de metais pesados foi realizada com base em solubilização ácida composta (2HF:1HClO₄:1HNO₃) e determinação em Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos Materiais

A Tabela 1 apresenta a determinação de parâmetros físico-químicos e os teores totais de metais obtidos em fração mista do resíduo estudado. O pH obtido foi ácido, indicando que o material tem potencial para geração de DAM. O COT obtido foi relativamente elevado (tendo em vista os teores de COT geralmente encontrados para solos tropicais brasileiros), e possivelmente deve-se à presença de carvão remanescente nesse material. Os teores de metais pesados obtidos não ultrapassaram os limites de prevenção (idealizado para risco ecológico terrestre) estabelecidos pela Resolução 420 do CONAMA/2009, que define as diretrizes para qualidade de solos no Brasil.

Tabela 1: Determinação do pH (em água), do carbono orgânico total (COT), das concentrações totais de metais (mg/kg) na fração mista do resíduo tratado de mineração de carvão.

Parâmetros	Fração Mista
pH	4,60
COT (%)	6,6
Al (%)	11,0
Fe (%)	4,1
Mn (mg/kg)	73,1
Zn (mg/kg)	129,0
Cu (mg/kg)	27,0
Pb (mg/kg)	57,1
Ni (mg/kg)	21,2
Cr (mg/kg)	50,8

4.2. Bioensaios com Oligoquetas e Colêmbolos

A Figura 1a apresenta os resultados dos bioensaios com *E. andrei*. Os resultados indicam redução significativa da biomassa dos adultos para a dosagem de 50%, sugerindo que os animais estavam em condições de estresse. Não houve mortalidade de organismos adultos após 28 dias de exposição em nenhuma das doses testadas. Os dados ainda indicam redução significativa da reprodução para as duas maiores dosagens testadas (24 e 50%). Contudo, vale ressaltar que a ocorrência significativa de toxicidade crônica foi detectada somente para dosagens muito elevadas de resíduo do solo, e que pode ter sido induzida por mudanças na estrutura física do solo, e não necessariamente pela presença de metais ou geração de DAM.

Semelhante às minhocas, não houve morte significativa de colêmbolos adultos após os 28 dias de exposição. A menor dosagem testada indica um incremento da reprodução de colêmbolos, ou seja, em baixas dosagens de aplicação, aparentemente o resíduo foi capaz de melhorar o desempenho dos animais. Efeitos significativos sobre a reprodução foram somente detectados para as duas maiores doses testadas (24 e 50%) (Figura 2b).

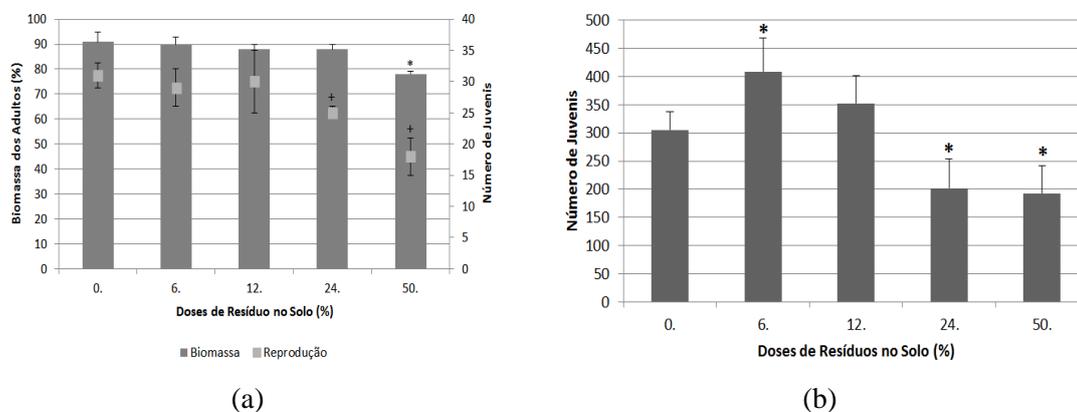


Figura 1: Biomassa dos adultos de *Eisenia andrei* e número de juvenis de *E. andrei* (a), e *Folsomia candida* (b) em ensaio de reprodução. + e * = biomassa e reprodução, respectivamente significativamente do controle ($p < 0,05$ – Kruskal-Wallis).

5. CONCLUSÕES

Os bioensaios mostram baixa toxicidade crônica da fração mista do resíduo em cenário de disposição em solo, indicando baixo risco ecotoxicológico associado à fauna edáfica.

6. AGRADECIMENTOS

A autora gostaria de agradecer ao CNPq pela bolsa, aos colegas do LECOTOX (IGEO-UFRJ) e aos orientadores pela parceria.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMARAL-FILHO, J.; SCHNEIDER, I. V. H.; BRUM, I. A. S.; MILTZAREK, G.; SAMPAIO, C. H.; SCHNEIDER, C. H. Caracterização dos rejeitos de carvão do módulo B da carbonífera Criciúma S.A. 2009. In: **Anais do XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**. Gramado (RS), CD-ROOM.
- CESAR, R. G.; ROCHA, B. C.; CASTILHOS, Z. C.; CAMPOS, T. M.; SCHNEIDER, C. Bioensaios com oligoquetas edáficas para avaliação da eficácia do tratamento de resíduos de mineração de carvão em cenário de disposição terrestre. **Revista Geociências (UNESP)**, in press, 2017.
- CESAR, R. G.; COELHO, M. B.; ALVARO, T. T.; COLONESE, J. P.; CASTILHOS, Z. C.; EGLER, S. G.; BIDONE, E. D.; POLIVANOV, H.; ALEXANDRE, N. Z. Disposição continental de resíduos de mineração de carvão: drenagem ácida, ecotoxicidade aguda e biodisponibilidade de metais. **Ecotoxicology and Environmental Contamination**, v. 8, p. 17-22, 2013.
- ISO (International Organization for Standardization). Soil quality - Effects of pollutants on earthworms (*Eiseniafetida*) - Part 2: Determination of effects on reproduction. ISO 11268-2. Geneve, Switzerland, 1998.
- ISO (International Organization for Standardization). Soil Quality – Inhibition of reproduction of Collembola (*Folsomia candida*) by soil pollutants. ISO 11267. Geneva, Switzerland, 1999.

SEPARAÇÃO DE GADOLÍNIO E TERBÍO USANDO A EXTRAÇÃO POR SOLVENTES E EMPREGANDO OS EXTRATANTES P507 E D2HEPA

SEPARATION OF GADOLINIUM FROM TERBYUM BY SOLVENT EXTRACTION USING P507 AND D2HEPA AS EXTRACTANTS

Amanda Friasça da Costa

Aluna de Graduação de Química Industrial 6º período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM: fevereiro de 2017 a julho de 2017
afcosta@cetem.gov.br

Marisa Nascimento

Orientador, Eng. Químico, D.Sc.
marisa@cetem.gov.br

Ysrael Marrero Vera

Orientador, Eng. Químico, D.Sc.
yvera@cetem.gov.br

RESUMO

O Brasil a pesar de ter uma das maiores reservas dos Elementos Terras-Raras (ETRs) produz muito pouco deles. Um dos maiores desafios para produzir os ETRs é dominar a etapa de separação e purificação deles. A técnica de extração por solventes é o método mais amplamente utilizado na indústria para separar e purificar ETRs. O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito que, sobre a separação do Gd de uma mistura de ETRs, tem as variáveis: tipo de extratante, concentração deste e pH da alimentação aquosa. Utilizamos a ferramenta estatística Desenho Fatorial para avaliar o efeito destas variáveis sobre a extração e separação do Tb/Gd e definir os valores destas variáveis para obter as melhores separações. Usando D₂EHPA ao 13% (v/v) e com a solução de alimentação em pH 1,0 extraíu-se 58% do Tb e o fator de separação foi 6,56. Usando o P507 ao 18% (v/v) e com a solução de alimentação em pH 3,0 extraíu-se 46% do Tb e o fator de separação foi 5,51.

Palavras chave: Extração por solventes, Extratantes organofosforados, Gadolínio, Térbio.

ABSTRACT

Brazil, despite having one of the largest reserves of Rare Earth Elements (REEs), produces very little of them. One of the biggest challenges to producing REEs is to master the stage of separation and purification. The solvent extraction technique is the most widely used method for separation and the purification of REEs in industry. The objective of this study was to evaluate the effect on the Gd separation of a mixture of REEs, the variables: extractant type, concentration of the extractant and aqueous feed solution pH. We used the statistical tool Factorial Design to evaluate the effect of these variables on the extraction of the elements and separation of Tb/Gd and to define values of these variables for better separations. Using D₂EHPA at 13% (v/v) and feed solution at pH 1.0, was extracted 58% of the Tb and the separation factor was 6.56. Using P507 at 18% (v/v) and feed solution at pH 3.0, was extracted 46% of the Tb and the separation factor was 5.51.

Keywords: Solvent Extraction, Organophosphorus Extractants, Gadolinium, Terbium.

1. INTRODUÇÃO

Os elementos terras-raras vêm ganhando cada vez mais importância devido a suas aplicações na indústria de alta tecnologia. Especificamente o gadolínio é utilizado na indústria nuclear, como controlador da reação nuclear em cadeia, em reatores nucleares de potência, onde é exigido em alta pureza. O Gadolínio junto com os outros ETRs é encontrado na natureza em minerais como a bastenasita, monazita e xenotima. A partir destes minerais se produz o licor de terras-raras o qual contém vários ETRs e a partir deste licor são separados e purificados os diferentes elementos terras-raras.

A técnica mais amplamente utilizada para separação desses elementos é a extração por solventes e os extratantes organofosforados ácidos são comumente empregados. O sucesso dos processos de separação de ETRs por extração por solventes depende da escolha correta das condições do processo de separação. As variáveis mais importantes na separação são o extratante usado, a concentração dele e o pH da solução de alimentação (Gupta & Krishnamurthy, 2005).

Atualmente, no CETEM, estudamos a separação dos ETRs médios e pesados presentes em uma solução de ETRs proveniente da lixiviação de monazita e este trabalho faz parte desse esforço (Seruff *et al.*, 2015).

2. OBJETIVOS

Estudar a influência da concentração do extratante e do pH do licor de alimentação na extração e separação dos elementos terras-raras Tb/Gd no processo de separação empregando a técnica de extração por solventes utilizando os extratantes ácidos organofosforados D₂EHPA e P507. Neste trabalho se definiram as melhores condições para a separação dos elementos Tb e Gd presentes em meio clorídrico.

3. METODOLOGIA

A partir desse resultado foi preparado o licor sintético de cloreto de ETRs, feito a partir da digestão dos óxidos de terras raras em HCl com 12,51 g/L de Tb₂O₃ e 19,03 de Gd₂O₃

O planejamento dos testes de extração se realizou segundo a ferramenta estatística Desenho Fatorial. O número de variáveis independentes escolhido foi 2 e os níveis destas variáveis 3. O número de ensaios realizados foi $3^2 = 9$ mais 3 ensaios no ponto central completando 12 ensaios de extração com cada um dos extratantes. Estudaram-se os extratantes, P507, D₂HEPA diluídos com isoparafina 17/21. Uma das variáveis independentes escolhidas foi a concentração de extratante e as três concentrações escolhidas 8% (v/v), 13% (v/v) e 18% (v/v). O pH da solução de alimentação foi a outra variável dependente escolhida e os valores foram 1, 2 e 3 para o P507 e 0.5, 1 e 1.5 para D₂HEPA. As variáveis usadas como variáveis respostas foram a extração de Tb e o fator de separação Tb/Gd.

Nos testes de extração utilizaram-se 20 mL da solução orgânica e 20 mL da solução aquosa. O tempo de contato do licor com o extratante foi de 20 minutos e a mistura foi realizada utilizando uma mesa agitadora e a velocidade de agitação foi de 250 rpm. A separação das fases foi feita utilizando o papel separador de fases 1PS, ficando retido nele o refinado, que depois é filtrado em papel de filtro de celulose para remover o excesso de orgânico presente no refinado. A concentração química dos ETRs nos refinados foi determinada por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

A partir das concentrações dos ETRs no refinado se determinaram o percentual de extração do Gd e Tb, o coeficiente de distribuição de cada elemento e o fator de separação Tb/Gd.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em todos os ensaios de extração com D₂EHPA e P507 se observou que o elemento Tb foi mais extraído que o Gd. Este resultado era esperado porque os extratantes ácidos organofosforados tem maior preferência pelo ETR de maior número atômico (Ritcey, 2006).

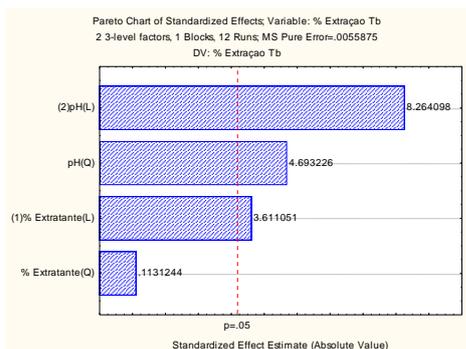


Figura 1: Diagrama de Pareto para os efeitos da concentração de D₂EHPA e pH sobre a extração de Tb.

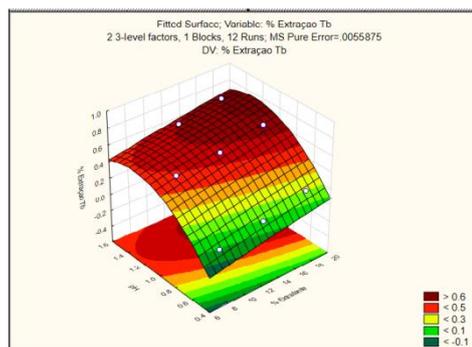


Figura 2: Superfície de resposta para os efeitos da concentração de D₂EHPA e pH sobre a extração de Tb.

A Figura 1 mostra que a influência do pH e da concentração do extratante sobre a extração de Tb foi estatisticamente significativa para um nível de confiança de 95%. Todavia, a influência do pH foi mais expressiva que a influência da concentração do D₂EHPA. Este comportamento também foi observado na Superfície de Resposta (Figura 2). O ajuste da Superfície de Resposta com os dados experimentais teve um coeficiente de regressão de 0,98226. O máximo valor de extração de Tb alcançado foi 71% e foi obtido com D₂EHPA 18% (v/v) e pH 1,5.

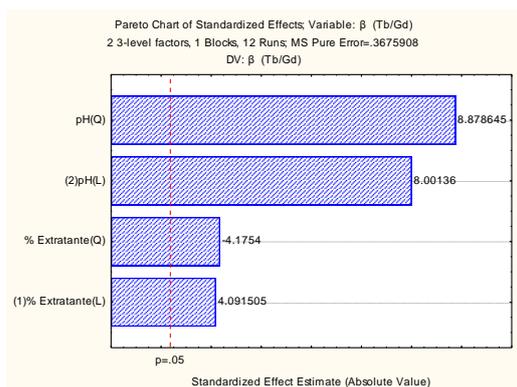


Figura 3: Diagrama de Pareto para os efeitos concentração de D₂EHPA e pH sobre o fator de separação de Tb/Gd.

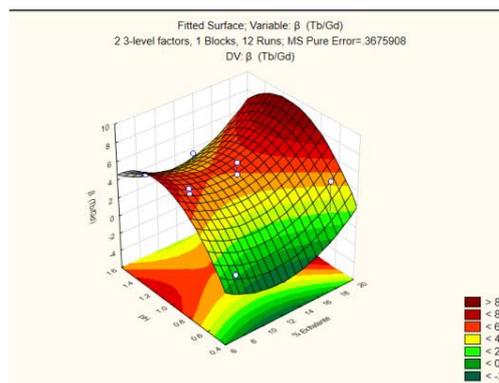


Figura 4: Superfície de resposta para os efeitos da concentração de D₂EHPA e pH sobre o fator de separação de Tb/Gd.

O Diagrama de Pareto com os efeitos das variáveis pH e concentração de D₂EHPA sobre a separação Tb/Gd é mostrado na Figura 3. Podemos observar que os coeficientes linear e quadrático do pH e da concentração de D₂EHPA foram estaticamente significativos para um nível de confiança de 95%. O coeficiente linear e o quadrático do pH, assim como o coeficiente linear da concentração de D₂EHPA foram positivos enquanto que a coeficiente quadrático da concentração de D₂EHPA é negativo. A influência do pH sobre a separação Tb/Gd foi maior do que a da concentração de D₂EHPA. O ajuste da Superfície de Resposta com os dados experimentais teve um coeficiente de regressão de 0,84448. Os maiores valores de $\beta_{Tb/Gd}$ obtidos foram em pH 1,0. O maior valor de observado foi 6,56 e foi obtido em pH 1,0 e com D₂EHPA em 13% (v/v).

Observou-se que, nas mesmas condições, as extrações dos ETRs obtidas com D₂EHPA foram maiores que as extrações obtidas com P507. Este resultado era esperado porque o D₂EHPA tem maior afinidade pelos ETRs do que o P507 (Ritcey, 2006).

A Figura 5 mostra que a concentração do P507 teve uma influência positiva sobre a extração do Tórbio para um nível de confiança de 95%. A influência do pH sobre a extração de Tb não foi estatisticamente significativa para um nível de confiança de 95%. No entanto, ela influenciou positivamente também sobre a extração do Tb.

O maior fator de separação Tb/Gd observado com o D₂EHPA foi 6,56 obtido com a concentração de 13% e com a solução de alimentação em pH 1,0. Nesta condição a extração do Tb foi 58%.

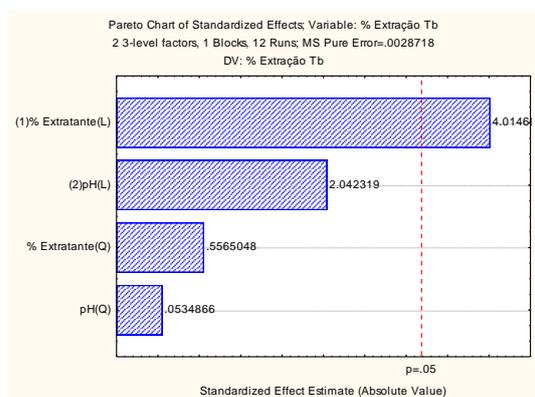


Figura 5: Diagrama de Pareto para os efeitos da concentração de P507 e pH sobre a extração de Tb.

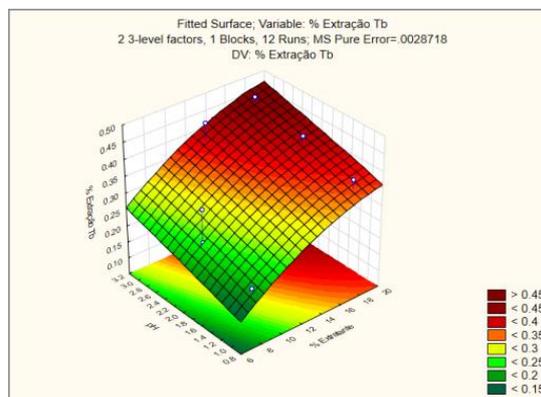


Figura 6: Superfície de resposta para os efeitos da concentração de P507 e pH sobre a extração de Tb.

Este comportamento é confirmado no gráfico da superfície de resposta, Figura 6, onde se observou que as maiores extrações de Tb foram obtidas no valor máximo de concentração do P507 e de pH.

O ajuste da Superfície de Resposta com os dados experimentais teve um coeficiente de regressão de 0,85933. O máximo valor de extração de Tb alcançado foi 46% e foi obtido com P507 a 18% (v/v) e em pH 3,0.

A Figura 7 mostra que, a influência que o pH e a concentração de extratante tiveram sobre o fator de separação Tb/Gd não foi estaticamente significativa para um nível de confiança de 90%, mas ao analisar o Diagrama de Pareto pode-se afirmar que o pH exerceu uma influência positiva maior que o efeito da concentração do P507, mesmo que essa seja pequena. Este fato foi observado também na Superfície de Resposta, Figura 8, que mostra que a área com os maiores fatores de separação é aquela em que o pH e a concentração do extratante tem os valores máximos avaliados, 3,0 e 18% (v/v), respectivamente. O ajuste da Superfície de Resposta com os dados experimentais teve um coeficiente de regressão de 0,24747.

O maior valor de $\beta_{Tb/Gd}$ observado foi 8,82 e foi obtido no ensaio a pH 3,0 e 8% (v/v) de P507. Em pH 1,0 e 2,0 os valores máximos observados de $\beta_{Tb/Gd}$ foram obtidos com 13% (v/v) de P507, sendo 6,37 e 6,91, respectivamente.

Ao comparar os resultados dos extratantes utilizados, observou-se que o D₂EHPA apresentou a maior extração de Tb e o P507 apresentou a melhor seletividade em relação à separação Tb/Gd. A maior extração com D₂EHPA se obteve com a concentração de 18% e a alimentação em pH 1,5 extraiu 71% de Tb sendo o fator de separação igual a 4,49.

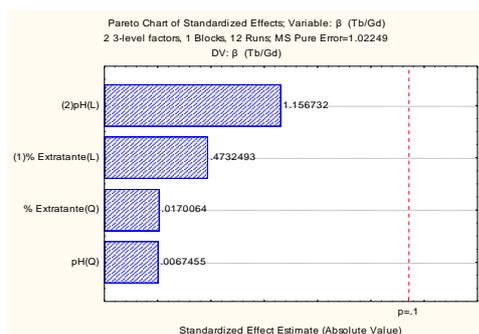


Figura 7: Diagrama de Pareto para os efeitos concentração de P507 e pH sobre o fator de separação de Tb/Gd.

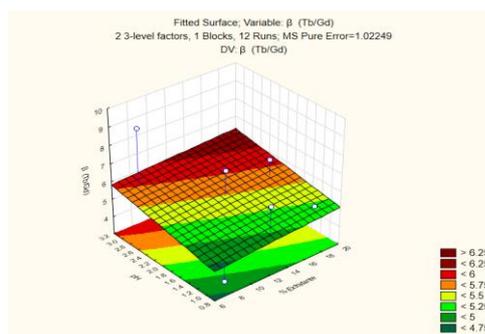


Figura 8: Superfície de resposta para os efeitos da concentração de P507 e pH sobre o fator de separação de Tb/Gd.

O maior fator de separação Tb/Gd observado com o D₂EHPA foi 6,56 obtido com a concentração de 13% e com a solução de alimentação em pH 1,0. Nesta condição a extração do Tb foi 58%.

A maior extração de Tb com P507 se obteve com a concentração de 18% e com a alimentação em pH 3,0 se extraiu 46% de Tb tendo um fator de separação 5,51.

O maior fator de separação Tb/Gd obtido com o P507 foi 8,82 obtido com a concentração de 8% e com a solução de alimentação em pH 3,0. Nesta condição a extração do Tb foi 23%. Em pH 1,0 e 2,0 os valores máximos observados de $\beta_{Tb/Gd}$ foram obtidos com 13% (v/v) de P507, sendo 6,37 e 6,91, respectivamente. Nestas condições a extração do Tb foi 28% e 32%, respectivamente.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho avaliamos a influência da concentração dos extratantes D₂EHPA e P507, assim como o pH da solução de alimentação na separação do gadolínio presente numa mistura de elementos terras-raras utilizando a técnica de extração por solventes. Verificamos que o pH e a concentração do extratante apresentam efeito positivo sobre a extração de Tb e Gd. Observamos que o D₂EHPA apresentou a maior extração de Tb e o P507 apresentou a melhor seletividade em relação à separação Tb/Gd. Usando o D₂EHPA a melhor condição de separação foi na concentração de 13% (v/v) e pH da solução de alimentação de 1,0. No caso do P507 a melhor condição de separação foi a concentração de 18% (v/v) e alimentação em pH 3,0. A próxima etapa do nosso trabalho será determinar os parâmetros para a separação do Tb e Gd em regime contínuo a partir da construção de isotermas de extração.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro dado através das bolsas de iniciação científica ao CETEM pela oportunidade e ao meu orientador Ysrael Marrero Vera.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GUPTA CK, KRISHNAMURTHY N. Extractive metallurgy of rare earth. Boca Raton: CRC Press; 2005.
- RITCEY, G. M. Processes. In Solvent Extraction: Principles and Application to Process Metallurgy; Revised 2nd edition, 2006. Published by G. M. Ritcey and Associates Incorporates, Ottawa: vol.2
- SERUFF, L. A., SCAL, M. L. W., VERA, Y. Separação por solvente de terras raras leves em regime contínuo usando o extratante p507 e ácido láctico como complexante. In: XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2015, Poços de Caldas-MG. Anais XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2015.

CARACTERIZAÇÃO DE UMA AMOSTRA DE MINÉRIO DE CASSITERITA, TÂNTALO E TERRAS-RARAS DA MINA DO PITINGA

CHARACTERIZATION OF A SAMPLE OF CASSITERITE, TANTALUM AND RARE EARTH ORE OF THE PITINGA MINE

André Francisco Gomes Júnior

Aluno de Graduação de Engenharia Química, 7º período, UFRJ

Período PIBIC/CETEM: Fevereiro de 2017 a Julho de 2017

afgomes@cetem.gov.br

Elves Matiolo

Orientador, Engenheiro de Minas, D.Sc.

ematiolo@cetem.gov.br

RESUMO

A mina do Pitinga, localizada no Amazonas, é uma jazida primária polimineral de classe mundial de estanho, nióbio, tântalo e elementos de terras raras (ETR). Os ETR's são classificados usualmente em dois subgrupos: a fração leve (ETRL) ou subgrupo do cério (terras céricas), compreendendo os elementos de números atômicos 57 a 63 (La a Eu), e a fração pesada (ETRP) ou subgrupo do ítrio (terras ítricas) onde estão contidos os elementos de números atômicos 64 a 71 (Gd a Lu), além do próprio ítrio. O CETEM tem desenvolvido trabalhos focados no desenvolvimento de tecnologias para obtenção de compostos de terras-raras a partir de minérios brasileiros. Este trabalho teve como objetivo fazer a caracterização uma amostra de minério da Mina do Pitinga a fim de avaliar a presença de minerais portadores de ETR, principal foco do projeto, tanto de forma qualitativa quanto de forma quantitativa, além da identificação de minerais portadores de Sn, Ta e Nb. Os estudos de caracterização compreenderam a análise granuloquímica da amostra ROM via FRX; ensaios de separação com líquido denso, tanto com iodeto de metila quanto com solução de bromofórmio com acetona, e por fim caracterização mineralógica via análise de DRX (com refinamento *Rietveld*) das frações concentradas via líquido denso. Os resultados indicam uma baixa concentração de xenotima (principal mineral portador de Y), assim como dos demais minerais de interesse, cassiterita, columbita e tantalita.

Palavras chave: terras raras, cassiterita, líquido denso.

ABSTRACT

The Pitinga mine, localized in the Amazon, is a world-class primary polynomial deposit of tin, nickel, tantalum and rare earth elements (REE), that are usually classified into two subgroups: the light fraction (LREE) or the cerium subgroup (ceric earth), comprising the elements of atomic numbers 57 to 63 (La to Eu), and the heavy fraction (HREE) or yttrium subgroup (yttric earth) where the elements of atomic numbers 64 to 71 are contained (Gd to Lu), beyond the own yttrium. CETEM has been developing assignments focused on technology development for the achievement of rare earth compounds by Brazilian ores. This work had as objective to do the characterize a sample of ore from the Pitinga Mine in order to evaluate the presence of bearers minerals of REE, main focus of the projects, both qualitatively and quantitatively, beyond identification of bearers minerals of Sn, Ta and Nb. The characterization studies understood the granulochemical analysis of the sample ROM by FRX; separation tests with dense liquid, both with methyl iodide and with bromoform and acetone solution and finally mineralogical characterization by DRX analysis (with *Rietveld* refinement) of the concentrated fractions by dense liquid. The results indicate a low concentration of xenotime (main mineral bearer of Y), as well as other minerals of interest, cassiterite, columbite and tantalite.

Keywords: rare earth, cassiterite, dense liquid.

1. INTRODUÇÃO

A Mina do Pitinga é um depósito poliminerálico de Sn, elementos de terras raras, Nb-Ta, Zr e U situada na porção norte do Cráton Amazônico e trata-se de uma jazida de Sn de classe mundial. (LAPIDO-LOUREIRA, 2013).

Principal mineral portador de estanho (Sn), a cassiterita é de grande aproveitamento na indústria. Suas maiores aplicações se dão em compostos inorgânicos, orgânicos e triorganoestânicos para a produção de tintas, plásticos e fungicidas, se destaca pelo benefício de ser degradável e não contaminante do meio ambiente. (ZAN, 2012).

Os minerais que formam o conjunto dos Niobatos são as fontes de nióbio (Nb), metal muito importante na indústria na atualidade e que segundo estimativas possuem suas maiores reservas no Brasil.

Os ETR compõem um grupo de elementos químicos da série dos Lantanídeos (número atômico entre 57 a 71, grupo IIIB da Tabela Periódica), começando por lantânio (La) e terminando por lutécio (Lu), acrescidos do escândio (Sc) e do ítrio (Y), que apresentam comportamentos químicos similares. (DNPM,2014).

A xenotima é um mineral maciço granular, prismático ou radial, com cores cinzas ou marrom, com tons de amarelo, verde ou vermelho. É um mineral de ETR pesado e é minerado como subproduto em minas de estanho e, em menor extensão, como subproduto em depósitos de minerais pesados em areia e foi por muito tempo a principal fonte de ítrio (PIRES,2010).

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi realizar a caracterização de uma amostra de minério da Mina do Pitinga. Os objetivos específicos foram avaliar a presença de minerais portadores de ETR, principal foco do projeto, tanto de forma qualitativa quanto de forma quantitativa, além da identificação de minerais portadores de Sn, Ta e Nb.

3. METODOLOGIA

3.1. Minério

Foi utilizada uma amostra de 500 kg de minério proveniente da Mina do Pitinga. A amostra foi coletada na descarga do moinho de barras (primeira operação unitária do processo) segundo critérios de amostragem adotados pelo corpo técnico da empresa.

3.2. Caracterização da Amostra

A caracterização da amostra ROM envolveu a análise de teores por Fluorescência de raios X (FRX) e caracterização mineralógica através das técnicas de Difração de Raios X (DRX, refinamento de *Rietveld*) e análise de imagens em MEV. As caracterizações foram feitas para amostra global, para frações granulométricas classificadas entre 1000 μm e 20 μm (via peneiramento) e para os produtos obtidos após separação com líquidos densos (iodeto de metila e solução de bromofórmio com acetona).

3.3. Ensaios de Separação com Líquido Denso

Foi utilizado aproximadamente 100 mL de duas soluções diferentes, uma de iodeto de metila 100% e outra de bromofórmio em acetona, numa proporção de 92% para 8% respectivamente.

Os ensaios foram efetuados em balões volumétricos (Figura 1), onde foram inseridas primeiramente uma das soluções citadas anteriormente. Após a verificação da densidade das mesmas para registro, inseriu-se uma alíquota de 20g da amostra original. Após esta preparação, manteve-se o sistema em repouso por algumas horas até que o máximo do material mais denso que a solução (denominado afundado) decantasse, separando-se assim do menos denso (denominado flutuado).

Com esta etapa pronta, foi efetuado o recolhimento de cada parte separadamente, passar pelas etapas de filtração e secagem, e, após isso, realizar a pesagem das frações para verificação para determinação do balanço de massa.



Figura 1: Vista geral dos ensaios de separação por líquido denso.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da Amostra

A Figura 2 apresenta a distribuição granulométrica da amostra ROM após peneiramento entre as frações de 1700 μm e 20 μm . Observa-se que o d_{50} é de aproximadamente 300 μm e o d_{80} está entre 700 e 800 μm . A Tabela 1 apresenta a análise de teores da amostra ROM para todas as frações granulométricas avaliadas e também para a amostra global. O óxido mais abundante é o SiO_2 com 68,76%. Os óxidos de interesse, SnO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 e ZrO_2 , apresentaram, respectivamente, 1330 ppm, 180 ppm, 1520 ppm e 0,65%. Nesta etapa de caracterização via FRX e sem concentração prévia, não foi identificado Y e nenhum outro ETR.

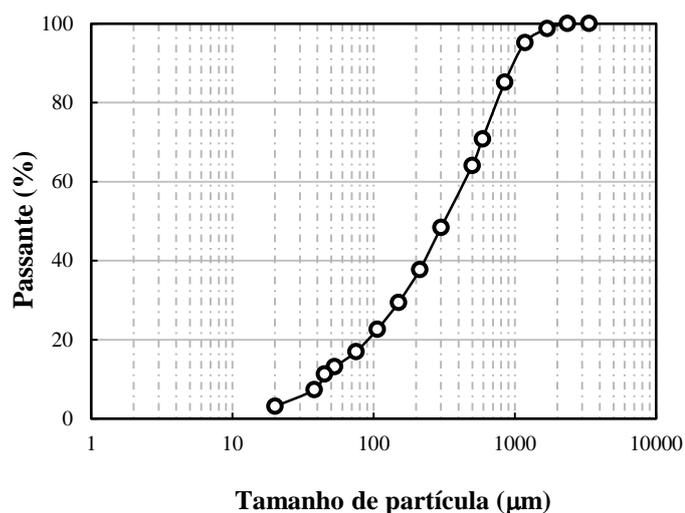


Figura 2: Distribuição granulométrica da amostra ROM após peneiramento entre as frações 3360 μm e 20 μm .

Tabela 1: Análise de teores para os óxidos mais abundantes da amostra e para os óxidos de Nb, Sn e Ta.

Abertura da peneira (μm)	Teores (%)								
	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	Fe_2O_3	Nb_2O_5^*	SnO_2^*	HfO_2	Ta_2O_5^*	ZrO_2
1700	13,6	69,1	5,25	2,34	1150	820	260	80	0,29
1180	13,6	69,3	5,16	1,76	1310	800	220	120	0,28
850	13,5	69,5	5,21	1,83	1180	750	240	110	0,34
590	13,7	69,2	5,14	1,84	1260	810	360	160	0,57
500	13,5	69,5	4,92	1,78	1320	1040	530	140	0,75
300	13,1	69,9	4,67	1,84	1350	970	680	120	0,97
212	12,6	70,2	4,52	1,98	1520	1490	720	140	0,94
150	12,6	70,0	4,73	1,94	1580	1680	530	150	0,74
106	13,5	68,3	5,40	1,92	1560	1500	430	130	0,57
75	12,7	66,7	5,53	3,10	1460	1550	450	170	0,54
53	13,1	66,0	5,76	3,07	1840	1720	420	160	0,60
45	13,7	65,0	5,90	2,80	1590	1450	350	170	0,47
38	13,4	64,0	5,99	3,60	1280	980	360	100	0,37
20	14,0	63,1	6,38	3,61	160	130	300	200	0,38
< 20	14,9	61,9	5,33	4,48	250	2000	400	300	0,46
Total	13,3	68,4	5,13	2,23	1307	1138	466	144	0,64
Composta	<i>13,3</i>	<i>68,1</i>	<i>5,17</i>	<i>2,32</i>	<i>1303</i>	<i>1213</i>	<i>473</i>	<i>145</i>	<i>0,66</i>

A Tabela 2 apresenta os resultados da quantificação dos minerais através da técnica de DRX (refinamento de *Rietveld*) das frações flutuadas para os líquidos densos bromofórmio 100%, acetona + bromofórmio ($d=2,7\text{g/cm}^3$) e acetona + bromofórmio seguido de iodeto, e das frações afundadas para as soluções de bromofórmio 100% e acetona+bromofórmio seguido de iodeto. Após a etapa de separação, foi verificado um enriquecimento nas frações afundadas dos minerais pesados de interesse, em especial a zirconita, que representa entre 25-29% da composição total da amostra, columbita (entre 2,0-2,5%), cassiteria (4%) e pirocloro e chumbopirocloro ($\approx 0,8\%$). Diferente do que foi observado após a análise de FRX, após a etapa de concentração em líquido denso foi verificada a presença de xenotima, principal mineral portador de ítrio (Y), que apresentou teor da ordem de 1% nas frações mais densas.

Tabela 2: Composição mineralógica das frações flutuadas para os líquidos densos bromofórmio, acetona + bromofórmio e bromofórmio + iodeto e das frações afundadas para as soluções de bromofórmio e bromofórmio + iodeto.

Mineral	Flutuado Bromof. 100%	Flutuado Acetona+ Bromofórmio	Flutuado Bromof. / Iodeto	Afundado Bromofórmio 100%	Afundado Bromof. / Iodeto
Quartzo	37,1	35,6	19,6	8,0	5,1
Zirconita	0,0	0,0	0,0	24,1	29,5
Goethita	0,0	0,0	0,0	1,2	1,5
Ilmenita	0,0	0,3	2,4	1,0	1,3
Microclínio	21,5	23,4	13,1	12,8	13,1
Xenotima	0,0	0,0	0,0	0,8	0,9
Hematita	0,5	0,4	3,4	9,4	10,4
Magnetita	0,0	0,0	0,0	0,9	1,5
Politionita	3,7	3,1	19,2	10,4	10,2

Tabela 2 (continuação): Composição mineralógica das frações flutuadas para os líquidos densos bromofórmio, acetona + bromofórmio e bromofórmio + iodeto e das frações afundadas para as soluções de bromofórmio e bromofórmio + iodeto.

Mineral	Flutuado Bromof. 100%	Flutuado Acetona+ Bromofórmio	Flutuado Bromof. / Iodeto	Afundado Bromofórmio 100%	Afundado Bromof. / Iodeto
Gagarinita	0,0	0,0	0,0	1,0	1,4
Torita	0,0	0,0	0,0	0,7	0,9
Albita	30,3	30,5	12,6	5,0	4,0
Ribequita	1,6	1,0	6,1	4,7	4,0
Columbita	0,0	0,0	0,0	2,0	2,3
Cassiterita	0,0	0,0	0,0	4,0	3,5
Fluorecita	0,0	0,0	0,0	0,5	0,6
Pirocloro	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0
Anita Mica	1,4	2,2	3,3	0,4	1,7
Anita	0,1	0,0	1,6	2,4	1,5
Calcita	0,0	0,0	0,0	3,3	1,4
Chumbopirocloro	0,0	0,0	0,0	0,3	1,2
Criolita	0,5	0,2	4,0	0,0	0,0
Fluorita	0,9	0,9	4,8	2,6	1,5
Aeginita	1,6	1,4	3,9	1,8	0,7
Chamosita	0,5	0,5	5,2	2,4	1,2
Total	99,8	99,7	99,1	99,9	99,3

5. CONCLUSÕES

Os estudos de caracterização de uma amostra da Mina do Pitinga através da análise granulométrica da amostra ROM via FRX; ensaios de separação com líquido denso, tanto com iodeto de metila quanto com solução de bromofórmio com acetona e caracterização mineralógica via análise de DRX (com refinamento *Rietveld*) das frações concentradas via líquido denso, indicaram uma baixa concentração de Xenotima (principal mineral portador de Y), assim como dos demais minerais de interesse, cassiterita, columbita e tantalita. Após a separação dos minerais através de líquidos densos, foi possível a identificação de xenotima. Os resultados obtidos neste estudo sugerem a aplicação de um processo gravítico para pré-concentração dos minerais de interesse na amostra seguido de outra tecnologia (flotação por exemplo) para geração de um concentrado de Y que atenda as especificações para aplicação na produção de ETR.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, ao meu orientador Elves Matiolo e às minhas co-orientadoras Amanda Soares e Thais Ferreira por todo o aprendizado e paciência. Agradeço ao CETEM e a todos os funcionários, que sempre se mostraram solícitos. Este trabalho foi financiado com recursos do projeto PROTERARAS-PD&I em tecnologia de processos para a obtenção de compostos de terras-raras, processo CNPq 401552/2013-6.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DNPM, Sumário Mineral, 2014.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E.; O BRASIL E A REGLOBALIZAÇÃO DA INDÚSTRIA DAS TERRAS RARAS. 1 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, 2013, p.57.

PIRES, A.C. Xenotima, gagarinita, fluocerita e waimirita da mina Pitinga (AM): mineralogia e avaliação preliminar do potencial do albita granito para exploração de elementos terras raras e ítrio. 2010. 57p. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul (Brasil).

ZAN, Renato André *et al.* O GARIMPO BOM FUTURO COMO FERRAMENTA PARA O ENSINO DE QUÍMICA E DA EDUCAÇÃO AMBIENTAL. Revista Monografias Ambientais, v. 7, n. 7, p. 1657-1669, 2012.

ISOLAMENTO DE BACTÉRIAS OXIDANTES DE ENXOFRE PARA POSTERIOR UTILIZAÇÃO EM ESTUDOS DE LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIO AURÍFERO.

ISOLATION OF SULPHUR OXIDIZING BACTERIA FOR FURTHER USING TO STUDY THE LEACHING OF GOLD ORE

Andriela Dutra Norberto de Oliveira

Aluna de Graduação Ciências Biológicas 3º período,
Universidade Castelo Branco
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: fevereiro de 2017 a julho de 2017
adoliveira@cetem.gov.br

Luis Gonzaga Santos Sobral

Orientador, Engenheiro Químico, Ph.D.
lsobral@cetem.gov.br

Débora Monteiro de Oliveira

Orientadora, Bióloga, MSc.
dmonteiro@cetem.gov.br

RESUMO

Diversos processos podem ser utilizados na extração de ouro a partir de minérios. Na rota mais utilizada industrialmente, é realizado o beneficiamento do minério de ouro visando elevar o teor do metal, para, em uma etapa posterior o concentrado gerado ser submetido ao processo extrativo que consiste em uma lixiviação utilizando cianeto de sódio (cianetação). Considerando os efeitos danosos ao meio ambiente e os riscos inerentes ao transporte e manuseio de cianeto, diversos estudos vêm sendo realizados visando o desenvolvimento de rotas tecnológicas alternativas à cianetação como, por exemplo, a lixiviação com tiosulfato. Alguns estudos científicos têm descrito o acúmulo transitório de íons tiosulfato durante bio-oxidação do enxofre elementar por bactérias do gênero *Thiobacillus* em pH próximo à neutralidade. No intuito de realizar um estudo de lixiviação de ouro utilizando tiosulfato produzido por rota biotecnológica, duas cepas desses micro-organismos foram isoladas, inoculando os sedimentos dos lagos do CETEM em caldo de tiosulfato seguido por dois sucessivos isolamentos de colônias simples em meio solidificado.

Palavras chave: Isolamento, bactéria, enxofre, tiosulfato.

ABSTRACT

Several processes can be used for extracting gold from ores. In the most industrially used route, the gold ore beneficiation is carried out so as to increase the gold content, so that at a later stage the concentrate is submitted to the extraction process, which consists of a sodium cyanide leaching. Considering the harmful effects on the environment and the risks inherent to the transport and handling of cyanide, several studies have been carried out aiming at developing a technological alternative route to cyanide, such as leaching with thiosulphate. Some scientific studies have described the transient accumulation of thiosulfate ions during bio-oxidation of elemental sulphur by bacteria of the genus *Thiobacillus* at pH close to neutrality. In order to perform a gold leaching study using thiosulphate produced by biotechnological route, two strains of these microorganisms were isolated, inoculating the sediments of the CETEM lakes in thiosulphate broth followed by two successive isolations of single colonies in solidified medium.

Keywords: Isolation, bacteria, sulphur, thiosulphate.

1. INTRODUÇÃO

Durante anos, o homem vem aplicando os minerais nas mais variadas atividades praticadas no mundo. Nas últimas décadas, a demanda por melhorias na qualidade de vida tem disputado para o gradativo desenvolvimento tecnológico dos setores industriais associados à mineração e metalurgia para a produção de artefatos metálicos, fixando um avanço na demanda pelos diferentes tipos de metais (OLIVEIRA, 2009). Se por um lado a demanda por metais é crescente, por outro, a indústria de mineração está diante do esgotamento das reservas contendo teores elevados de determinados metais. Isso impõe a necessidade de extrair metal a partir de minérios de baixos teores e de rejeitos.

Um dos primeiros minerais descobertos, o ouro, foi explorado pelas primeiras civilizações. Estudos arqueológicos que revelam que no ano de 4000 a.C., o ouro já era manipulado pelos povos da Mesopotâmia. Após esse período, o mineral foi utilizado na manufatura dos objetos sendo espalhados por todas as civilizações do Mediterrâneo Oriental, realçando, principalmente, a arte egípcia. As civilizações como Astecas e Maias, também já trabalhavam com o ouro, aonde já se acreditava que era um metal precioso (SKODA, 2012). No Brasil, é crescente a demanda por ouro e seus derivados, possuindo um destaque em sua produção mundial, na era do ouro entre 1700 e 1850, quando o Brasil foi o maior produtor mundial chegando a produzir 16 toneladas anuais (PORTO *et al.*, 2002).

Segundo SILVA *et al.*, 2001, o processo de descoberta de novos depósitos de ouro nem sempre obedeceu a critérios técnicos rígidos de prospecção, sendo muito dos depósitos descobertos apenas pela perseverança dos mineradores; apesar disso, a pesquisa de depósitos de ouro engloba diversas etapas, em que se busca levantar todos os dados possíveis sobre a área em foco e sobre a sua geologia, buscando-se estabelecer um plano de atividades. A extração pode ocorrer a partir do tipo do depósito, da sua geologia, da sua forma e do comportamento espacial, sendo ela em lavra rudimentar (garimpo), lavra a céu aberto, lavra subterrânea e lavra de *placeres* (sub-aquática). Quanto ao tipo de minério, a maioria dos depósitos de ouro é de origem primária, embora existam depósitos de origem sedimentar. Seu tratamento tem por finalidade a recuperação desse metal, pois este, normalmente, ocorre em baixos teores.

O processamento de minério de ouro pode se restringir a uma mera adequação granulométrica do minério com etapas hidrometalúrgicas subsequentes, ou envolver, além da preparação, estágios de concentração. As propriedades de exploração gera a diferença de densidade e de hidrofobicidade (natural ou induzida) entre o ouro e os minerais a ele associados. As operações de preparo têm que preservar as partículas de ouro livre e o beneficiamento como um todo deve priorizar a recuperação do ouro contido, ficando o teor de ouro no concentrado e a rejeição de impurezas como objetivo secundário (CHAVES *et al.*, 1999).

Após o processamento mineral, o minério é submetido a processos hidrometalúrgicos de lixiviação seguida pela recuperação de ouro de soluções cianídricas. Para tanto, o ouro precisará ser refinado por distintas formas de refino, tais como o refino pirometalúrgico, eletrolítico ou químico (CHAVES *et al.*, 1999).

Dentre os processos hidrometalúrgicos, que podem ser utilizados na extração de ouro, está a lixiviação com tiosulfato. Em 1857 foi relatada, pela primeira vez, a utilização do tiosulfato na extração de ouro (LIDDEL, 1945), em 1905 White utilizou o tiosulfato e vários agentes oxidantes para dissolver pedaços de folha de ouro e, devido ao processo de cianetação, essa técnica foi esquecida. Mais tarde, em 1912, Leher citava a formação de um complexo solúvel de tiosulfato com ouro.

Um dos principais problemas da lixiviação com tiosulfato é o elevado consumo desse reagente durante a extração; além disso, o processo é geralmente lento (HILSON e MONHEMIUS, 2005). Ainda assim, sua utilização tem sido considerada como uma rota alternativa à cianetação considerando a toxicidade do cianeto e o fato do uso ou transporte de cianeto ser proibido em alguns países.

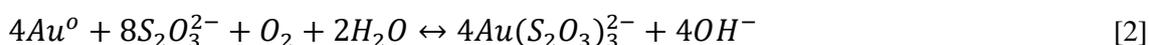
Numa escala industrial, o tiosulfato de sódio é produzido, principalmente, a partir de efluentes líquidos da fabricação do sulfeto de sódio ou corantes de enxofre.

Nos processos biológicos de oxidação de compostos reduzidos de enxofre, o tiosulfato é produzido, como um intermediário de reação, ou seja, o enxofre é oxidado a sulfato perdendo oito elétrons e no meio dessa reação ele passa por tiosulfato e sulfito como intermediários.

De acordo com Madigan *et. al.*, (2004) ocorre a geração de tiosulfato durante a bio-oxidação do enxofre elementar por bactérias dos gêneros *Thiobacillus* e *Acidithiobacillus* conforme a Equação 1, a seguir.



Em pH baixo (inferior a 4) o tiosulfato é instável. A taxa de decomposição química depende da concentração de tiosulfato. Nas culturas em ambiente limitado em tiosulfato, a taxa de decomposição química é insignificante em comparação à taxa de bio-oxidação do tiosulfato devido às baixas concentrações de substrato residual. Da mesma forma, se o ouro estiver presente no sistema, para formar um complexo estável com o tiosulfato, o tiosulfato complexa o ouro, recém-oxidado pelo oxigênio, antes de ser oxidado fazendo, dessa forma, com que o ouro em seu estado elementar (Au^0) seja solubilizado.



Para que a reação de solubilização do ouro aconteça é necessário, ainda, a presença de oxigênio que é o agente oxidante. O tiosulfato atua como agente complexante da reação para formar um complexo aniônico com íons Au(I), como pode ser observado na Equação 2.

Formas reduzidas de enxofre podem ser oxidadas no solo por micro-organismos quimiolitotróficos (podem utilizar energia disponível na oxidação de compostos inorgânicos e CO_2 como fonte de carbono), fotoautotróficos (capazes de fazer a fotossíntese anoxigênica na presença de luz e CO_2 como fonte de carbono) e heterotróficos (utilizam substâncias inorgânicas como fonte de carbono) sendo os quimiotróficos e heterotróficos predominantes em condições de solo bem drenados. Segundo Ghosh e Roy (2006), diversas espécies aeróbias, quimiolitotróficas, e bactérias oxidantes de enxofre anaeróbias, fotolitotróficas, trabalham em sequencia na natureza a fim de conduzir a porção oxidativa do ciclo do enxofre e disponibilizar sulfato assimilável para as plantas. No domínio Bacteria, os gêneros quimiolitotróficos obrigatórios mais comuns encontrados no solo pertencem, predominantemente, a Betaproteobacteria (*Thiobacillus*) e Gammaproteobacteria (*Acidithiobacillus*) (GOSH, 2009; DAM, 2009).

Bactérias do gênero *Thiobacillus* são encontradas em vários tipos de solos podendo oxidar, aerobiamente, o tiosulfato, enxofre elementar, tetrionato e tionato. Trata-se de uma espécie Gram-negativa, com flagelos polares, autotrófica, incapaz de formar esporos, que cresce rapidamente em meio mineral contendo tiosulfato como fonte de energia e, geralmente, promove a formação de depósito de enxofre elementar. Esses depósitos de enxofre elementar (S^0) são especialmente comuns sobre placas de ágar e dão às colônias um aspecto que varia de branco leitoso a amarelo. O pH apropriado para o meio de cultivo deve se encontrar próximo à neutralidade ou levemente alcalino para se propiciar o crescimento desses micro-organismos; no entanto, há atividade na faixa de 4,5 a 7,2 (WHITE *et al.*, 1965). Na prática, a utilização de *Thiobacillus sp.* na solubilização de ouro segue os mesmos princípios, em termos de implementação e de controle de processo, da biolixiviação de sulfetos minerais. Ressalta-se, ainda, que na biolixiviação de sulfetos são utilizadas bactérias capazes de oxidar ferro e enxofre, sendo as oxidantes de enxofre, igualmente produtoras de tiosulfato como intermediário de reação.

2. OBJETIVO

Realizar o isolamento de bactérias oxidantes de enxofre visando sua posterior utilização em estudos de produção biológica de tiosulfato.

3. METODOLOGIA

Seis amostras de solo, coletadas nos arredores do lago do CETEM, foram inoculadas em frascos Erlenmeyers contendo meio de cultura S6 [Na_2HPO_4 : 1,2 g.L⁻¹; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 0,205 g.L⁻¹; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 0,1 g.L⁻¹; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 0,04 g.L⁻¹ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 0,02 g.L⁻¹] (HUTCHINSON, 1965) com pH ajustado para 6,6 e autoclavado a 120 °C durante 20 minutos. Os frascos foram incubados sob temperatura de 30 °C e agitação orbital de 150 rpm e, para evitar a decomposição do tiosulfato, os cultivos foram mantido ao abrigo da luz (envolvidos por folha de alumínio). A cada três dias, uma propagação 2% v/v era feita em meio de cultivo S6 recém-preparado. Após quatro propagações, os melhores cultivos foram isolados fazendo-se diluição seriada de uma alíquota do cultivo em solução salina (NaCl 0,85 %). As diluições foram plaqueadas em meio S6 solidificado com 12 g.L⁻¹ de agarose.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Duas cepas, designadas AGA-A e AGA-D, foram consideradas os melhores cultivos por apresentarem maior turvação do meio e maior número de células, sendo alcançada, em ambos os cultivos, da ordem de 10⁸ células/mL de caldo de tiosulfato.

A partir do isolamento de colônias simples em meio solidificado agarose, obteve-se colônias de aspecto esbranquiçado que promoviam depósito de enxofre (Figura X).

Na continuidade do estudo, esses isolados serão submetidos ao procedimento de identificação metabólica de acordo com métodos descritos na literatura por Hutchinson *et al.*, a partir do qual será possível identificar quais espécies bacterianas oxidantes de enxofre foram isoladas.

5. CONCLUSÕES

A partir da inoculação de amostras de lama em meio de cultivo contendo sais inorgânicos como fonte de nutrientes e tiosulfato como única fonte de energia, foi possível isolar bactérias oxidantes de enxofre. Tais micro-organismos serão, na continuidade do estudo, utilizados em experimentos de lixiviação de minério de ouro com produção biológica (*in situ*) de tiosulfato.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela concessão da bolsa de iniciação científica, ao CETEM pela oportunidade de realização das atividades de iniciação científica, aos meus orientadores, Luis Sobral e Débora Monteiro, pela orientação e amizade e a todos que direta ou indiretamente influenciaram neste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CHAVES, A. P., PERES, A. E. C., **Teoria e prática do tratamento de minérios: britagem, peneiramento e moagem**. São Paulo: Signus Editora, 1999. 238 p.
- GHOSH, W.; DAM, B. Biochemistry and molecular biology of lithotrophic sulphur-oxidation by taxonomically and ecologically diverse Bacteria and Archaea. **FEMS Microbiology**
- GHOSH, W.; ROY, P. Ubiquitous presence and activity of sulphur-oxidizing lithoautotrophic microorganism in the rhizospheres of tropical plants. **Current Science Bangalore**, v. 91, p. 159-161, 2006.
- HILSON, G., MONHEMIUS, A.J. “Alternatives to Cyanide in the Gold Mining Industry: What Prospects for the Future?”, **Journal of Cleaner Production**, 2005.
- LEHER, V., **The transportation and deposition of gold in nature**, **Economic Geology**, 1912.
- LIDDEL, D. M., “**Handbook of non-ferrous metallurgy - Recovery of Metals**”, vol.2 McGraw-Hill, New York, 337 (1945).
- MADIGAN, M. T., MARTINKO, J. M., PARKER, J., **Microbiologia de Brock**, São Paulo: Prentice Hall, 2004;

- OLIVEIRA, Débora Monteiro. Potencial do tensoativo biológico (Ramnolipídio) comercial na biolixiviação de minério primário de cobre. 2009. 94f. Trabalho de conclusão de curso (Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2009.
- PORTO, Claudio Gerheim et al. **Panorama da exploração e produção de ouro no Brasil**. Rio de Janeiro, CETEM, 2011. 23p.
- SILVA, Emanuel Apolinário; NERY, Miguel Antonio Cedraz. **Ouro**. Balanço Mineral Brasileiro, Brasília-DF, 2001.
- WHITE, H. A., The solubility of gold in thiosulphate and thiocyanate, **The Journal of the Chemical Metallurgical and Mining Society of South Africa**, 6, 109, 1905.

BIODETERIORAÇÃO DO MONUMENTO AO CRISTO REDENTOR

BIODETERIORATION OF THE CRISTH THE REDEEMER MONUMENT

Barbara Nunes Santana Tasca

Aluna de Graduação de Ciências Biológicas 5º período, UNIGRANRIO

Período PIBIC/CETEM: 08/2015 a 07/2017

btasca@cetem.gov.br

Andrea Camardella de Lima Rizzo

Orientadora, Engenheira Química, D.Sc.

arizzo@cetem.gov.br

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

Orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.

rcarlos@cetem.gov.br

Maria Inez de Moura Sarquis

Orientadora, LCCFF IOC/FIOCRUZ RJ, Bióloga, D.Sc.

isarquis@ioc.fiocruz.br

RESUMO

O Cristo Redentor é um monumento de concreto armado e recoberto por peças triangulares de pedra-sabão (duas arestas com 3,0 cm, uma com 3,5 cm e espessura de 0,5 cm), que são chamadas de tesselas. A localização do monumento, acima de 30 m no morro do Corcovado, favorece a ação de intemperismos, físico, químico e biológico, que acabam por alterar as características das rochas. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é verificar as causas de alterações das rochas do monumento para dar subsídios às atividades dos restauradores. Para tal, foram realizadas caracterizações químicas e mineralógicas, por meio de FRX e DRX, respectivamente, de tesselas extraídas do monumento, além da determinação de sua porosidade e absorção de água. Simulou-se o comportamento de pedras-sabão, recém-extraídas de pedreiras de Ouro Preto-MG, frente à exposição em câmaras de intemperismo acelerado de névoa salina, SO₂ e raios-UV. Por fim, foram realizadas coletas microbiológicas no monumento. Os resultados de DRX indicaram que a composição das tesselas é essencialmente talco, a FRX apontou teores de sílica de 60% e magnésio de 26%, corroborando o DRX. Os valores de porosidade (6%) e absorção de água (3%) indicam que as rochas encontram-se muito alteradas, uma vez que a literatura indica valores de absorção menores que 0,32% e porosidade inferior a 0,89%. As rochas que sofreram intemperismo acelerado não apresentaram alterações significativas, indicando não ser esta a causa das degradações. A avaliação microbiológica identificou fungos pertencentes aos gêneros *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Coelomycete* e *Curvularia*, muitos dos quais sintetizam ácidos que degradam lentamente as rochas. Conclui-se que o processo de biodeterioração é o principal responsável pela degradação das peças que recobrem o monumento, sendo imprescindível a aplicação de agentes de hidrofugação, uma vez que biocidas não podem ser aplicados na região da mata Atlântica.

Palavras chave: Cristo Redentor, biodeterioração, alteração de rochas.

ABSTRACT

Cristh the Redeemer is a monument of reinforced concrete and covered by triangular pieces of soapstone, which are called "tesselas". The location of the monument, more than 30 m in Corcovado hill, favors the Weathering action, physical, chemical and biological, that end up changing the characteristics of the rocks. In this way, the objective of this work is to verify the causes of rocks alterations in the monument to give subsidies to the activities of the restorers. For this, chemical and mineralogical characterizations were made, by means of XRF and XRD,

respectively, of “tesselas” extracted from the monument, besides the determination of its porosity and water absorption. The behavior of soapstone, recently extracted from the Ouro Preto city-MG quarries, was simulated in chamber of accelerated weathering of salt spray, SO₂ and UV rays. Finally, microbiological collections were carried out at the monument. The results of XRD indicated that the composition of the “tesselas” is essentially talc, corroborating the XRF, which showed silica contents of 60% and magnesium of 26%. The values of porosity (6%) and water absorption (3%) indicate that the rocks are much altered, since the literature indicates references values of absorption less than 0.32% and porosity less than 0.89%. The rocks that suffered accelerated weathering did not show significant changes indicating that they were not the cause of the degradations. The microbiological evaluation identified fungi belonging to the genus *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Coelomycete* and *Curvularia*, many of whom synthesis acids that slowly degrade the rocks. It is concluded that the biodeterioration process is the main responsible for the degradation of the pieces that cover the monument, being essential the application of water repellent agents, since biocides can't be applied in the Atlantic Forest region.

Keywords: Cristh the Redeemer, biodeterioration, dimension stone alterability.

1. INTRODUÇÃO

O Cristo Redentor, localizado no Morro do Corcovado, no bairro do Cosme Velho, é um dos cartões postais do mundo e símbolo do Rio de Janeiro. Construído em 1931, o monumento é a terceira maior estátua de Cristo existente, com 38m de altura, incluindo seu pedestal, e é feito de concreto armado coberto por peças triangulares de pedra-sabão, chamadas de tesselas, apresentadas na Figura 1.



Figura 1: Tesselas que recobrem o monumento do Cristo.

Localizado a mais de 700 m acima do nível do mar, torna-se um alvo constante de intemperismos diversos, principalmente névoas salinas provenientes da Baía de Guanabara, incidência solar, umidade e ação de chuvas ácidas. Tais agentes promovem alterações físicas e químicas na rocha, além de auxiliarem efetivamente no processo de colonização microbiológica. Essa colonização acaba resultando na biodeterioração (Hueck, 1965) do monumento devido à produção de ácidos, em seus metabolismos, que acabam afetando as características físicas da rocha, principalmente a porosidade e absorção de água.

As rochas, que compõem grande parte dos monumentos, podem ser afetadas pelos processos de intemperismo químico, físico e biológico (Frasca, 2003), que atuam dependendo das condições climáticas da região, alterando gradualmente os materiais pétreos com a perda de resistência pelo aumento da porosidade (Agapiou *et al.*, 2015; Zivica e Badja, 2001).

2. OBJETIVOS

Caracterizar as rochas que recobrem o monumento do Cristo Redentor e verificar as causas de suas alterações, fornecendo subsídios para as atividades de restauração.

3. METODOLOGIA

3.1. Amostragem

Foram retiradas 16 tesselas do monumento, com autorização do Instituto do Patrimônio Artístico e Histórico Nacional – IPHAN para realização de ensaio de caracterização. Para os ensaios de alterabilidade utilizaram-se pedras-sabão oriundas da cidade de Ouro Preto – MG. As coletas microbiológicas foram realizadas diretamente no monumento.

3.2. Caracterização Química e Mineralógica

As composições, química e mineralógica, foram determinadas utilizando-se as técnicas de fluorescência de raios-X (FRX) e difração de raios-X (DRX), respectivamente, as quais foram realizadas pela Coordenação de Análise Minerais do CETEM (COAMI).

3.3. Índices Físicos

Para determinação da porosidade e absorção de água das tesselas, utilizaram-se os procedimentos descritos na norma ABNT 12.766/92.

3.4. Intemperismo Acelerado

Corpos de prova de pedra sabão, nas mesmas dimensões das tesselas (3,0cm x 3,0 cm x 3,5 cm e 0,5 cm de espessura), foram submetidos em câmaras que simulam o intemperismo acelerado de névoa salina (ABNT 8094/83), raios-UV (ASTM G53) e SO₂ (ABNT/ NBR 8096/83). Após os ensaios, são verificadas alterações cromáticas, porosidade e absorção de água.

3.5. Coleta Microbiológica

A coleta microbiológica foi realizada no ombro direito e em pontos escolhidos visualmente localizados nas partes, anterior, posterior, laterais (esquerda e direita), em uma altura de aproximadamente 1,20m da base onde o monumento se encontra. Na parte interna, coletou-se material na porta no lado direito e em manchas encontradas no segundo andar. Para a coleta microbiológica utilizou-se *swab* estéril e placas contendo meio Batata Dextrose Agar (BDA), propício para o crescimento de fungos. Foi feita a coleta por meio do esfregão do *swab* no ponto escolhido, assim como a transferência deste material para a placa contendo o meio de cultura.



Figura 2: Coleta microbiológica.

As placas foram mantidas em estufa a 30°C durante 5 dias para crescimento microbiano. Após esse primeiro crescimento, foram identificados visualmente os diferentes morfotipos presentes em cada placa para dar início ao processo de isolamento das espécies. O isolamento foi feito em tubos contendo meio Extrato de Malte, que é próprio para o crescimento de leveduras e bolores, e em placas com meio BDA para os fungos, conforme já explicado. Depois de isolados, foram utilizadas as técnicas de cultura em lâmina e ponto de inóculo, sendo ambas empregadas para melhor visualização das estruturas das colônias e para facilitar uma posterior identificação das espécies.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização Química e Mineralógica

Na Tabela 1, estão apresentados os resultados da composição química das tesselas, que apresentam teores de sílica de cerca de 60% e magnésio de 26%, provavelmente associados à estrutura do talco, predominante nesse tipo de rocha. Na Figura 3, observa-se o difratograma das tesselas no qual é possível verificar picos predominantes do talco, corroborando os resultados anteriores.

Tabela 1: Composição química das tesselas.

Elementos (%)	Tessela original
SiO ₂	58,2
Al ₂ O ₃	0,68
Fe ₂ O ₃	4,5
CaO	3,6
MgO	26,3
K ₂ O	0,11
Na ₂ O	0,77
Perda ao fogo	4,7

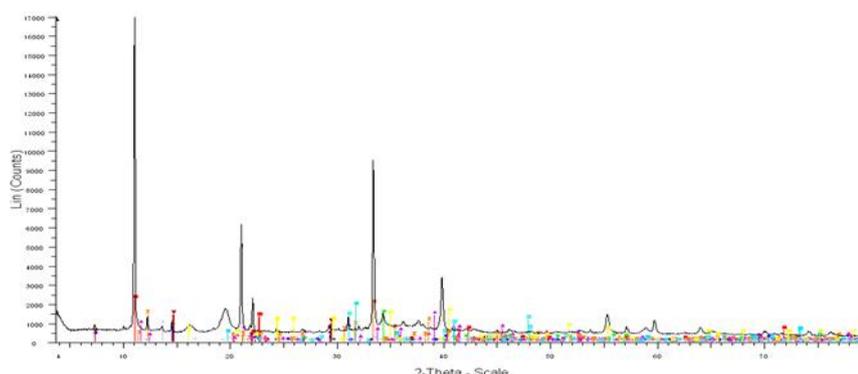


Figura 3: Composição mineralógica das tesselas.

4.2. Índices Físicos

Os resultados dos índices físicos indicam que as tesselas presentes no monumento apresentam valores de porosidade de 5,72% e absorção de água de 3,06%, indicando alto grau de alteração, uma vez que a pedra sabão apresenta valores de absorção e porosidade baixos, de 0,32% e 0,89%, respectivamente (González-Mesones, 2003).

4.3. Intemperismo Acelerado

As amostras submetidas à ação dos agentes intempéricos (SO₂, névoa salina e raios-UV) que foram adquiridas da pedreira Santa Rita em Ouro Preto-MG, apresentavam valores de porosidade de 0,80% e absorção de água de 0,30%, em conformidade com os estabelecidos pela literatura. Após a ação desses agentes intempéricos, nenhuma tessela apresentou variação desses valores de porosidade e absorção, indicando não serem esses os agentes causadores da degradação das rochas no monumento. Apenas as rochas submetidas aos raios-UV apresentaram alterações cromáticas como indicado na Figura 4.

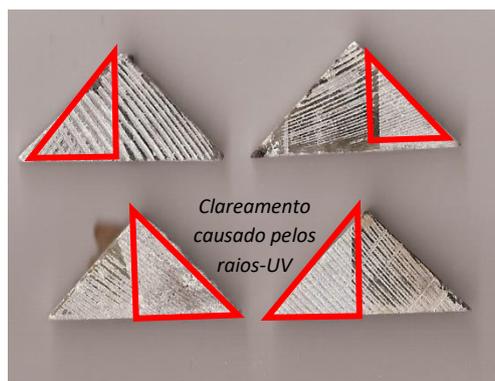


Figura 4: Alteração cromática das tesselas após ação de raios-UV.

4.4. Análise Microbiológica

A partir da visualização microscópica dos fungos coletados, foram identificados quatro diferentes gêneros, sendo eles: *Aspergillus* que em algumas circunstâncias, produzem ácido cítrico, glucônico e gálico, *Cladosporium*, gênero de fungo que se apresenta como manchas escuras, de cor marrom ou preta, com aspecto aveludado e pode formar ramificações semelhantes a galhos de árvores, *Coelomycete* e *Curvularia* que podem ser encontrados em plantas. Também foram identificados fungos pertencentes à família *Dematiaceae*, além de fungos classificados como *Mycelia sterilia* que são conhecidos por não produzirem esporos.

5. CONCLUSÕES

Conclui-se que o monumento apresenta diversas patologias como eflorescência, perda de brilho, perda de massa, fissuras, dentre outras que, possivelmente são decorrentes da ação da água. Fica evidente que as tesselas se encontram bastante alteradas com valores de porosidade de cerca de 6% e absorção de água de aproximadamente 3%, e que estas alterações são provenientes da ação de microrganismos, sendo a maioria fungos filamentosos, que geram ácidos e, que provavelmente são os responsáveis pela maior parte da degradação do monumento do Cristo Redentor. Torna-se necessária a aplicação de agentes de hidrofugação no monumento para frear essa deterioração.

5. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro, ao CETEM e a FIOCRUZ, pela infraestrutura, a todas as equipes, do Laboratório da Coleção de Fungos Filamentosos do Instituto Oswaldo Cruz e do Laboratório de Conservação e Alterabilidade de Materiais de Construção (LACON) do CETEM, e a todos os envolvidos na elaboração deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGAPIOU, A., DIMITRIOS D. ALEXAKIS, VASILIKI LYSANDROU, APOSTOLOS SARRIS, BRANKA CUCA, KYRIACOS THEMISTOCLEOUS, DIOFANTOS G. HADJIMITSIS; **Impact of urban sprawl to cultural heritage monuments: The case study of Paphos area in Cyprus**, Journal of Cultural Heritage; Volume 16, Issue 5, September–October 2015, Pages 671–680.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM G53-96, Practice for Operating Light- and Water-Exposure Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials (Withdrawn 2000).

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12.766/92: rochas para revestimento, determinação da massa específica aparente, porosidade aparente e absorção d'água aparente. Rio de Janeiro. 1992.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT-NBR 8094/83: material metálico revestido e não revestido – Corrosão por exposição à névoa salina. Rio de Janeiro. 1983.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT-NBR 8096/83: material metálico revestido e não revestido – Corrosão por exposição ao dióxido de enxofre. Rio de Janeiro. 1983.
- FRASCÁ, M. H. B. O. **Estudos experimentais de alteração acelerada em rochas graníticas para revestimento.** Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrologia, Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo - USP. 2003.
- GONZÁLEZ-MESONES, F. L. **La alterabilidad y durabilidad de la piedra natural.** Curso de Especialização em Tecnologia e Valorização de Rochas Ornamentais, UFRJ-CETEM-CETEMAG, 2003.
- HUECK-VAN DER PLAS, E. H. **The biodeterioration of materials as a part of hylobiology.** Material und Organismen. 1(1): 6-16, 1965.
- ZIVICA, V.; BAJZA, A. **Acidic attack of cement based materials; a review; part 1: principles of acidic attack.** Construction and Building Materials, v.15, p.331 - 340, 2001.

ESTUDO TERMODINÂMICO DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE CHUMBO E CÁDMIO EM EFLUENTES SINTÉTICOS UTILIZANDO A PLYGORSKITA COMO ADSORVENTE

THERMODYNAMIC STUDY OF ADSORPTION AND DESORPTION OF LEAD AND CADMIUM IN SYNTHETIC EFFLUENTS USING PLYGORSKITE AS AN ADSORVENT

Bruna de Lemos Novo

Aluna de Graduação da Licenciatura em Química 8º período, UFRJ.

Período PIBIC/CETEM: Julho de 2016 a julho de 2017

bnovo@cetem.gov.br

Luiz Carlos Bertolino

Orientador, Geólogo, D.Sc.

lcbertolino@cetem.gov.br

Karla Mayara Arguelles Simões

Co-orientadora, Química Industrial, M.Sc.

ksimoes@cetem.gov.br

RESUMO

Nos últimos anos, estudos mais detalhados das propriedades das palygorskitas vêm despertando interesse crescente para a sua utilização como materiais sorventes alternativos, principalmente em virtude de sua disponibilidade mundial, da fácil obtenção, do baixo custo e da possibilidade de reutilização. Estas interações sortivas podem ser representadas matematicamente por isotermas, que para o caso de processos adsorptivos, possibilitam o conhecimento do tipo de interação em relação à espontaneidade que ocorre entre o adsorvato e o adsorvente. Dessa forma, neste trabalho foi realizado o estudo termodinâmico com o objetivo de avaliar qual modelo matemático de isoterma de adsorção melhor se adequa a esse processo adsorptivo, bem como a espontaneidade e a capacidade de dessorção de uma amostra de palygorskita previamente beneficiada e caracterizada. Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, segundo um planejamento no qual os melhores resultados foram realizados utilizando 2 g de palygorskita, 20 mL da solução dos efluentes sintéticos de Pb^{2+} e de Cd^{2+} , tempo de ultrassom de 3 min, tempo de contato de 1 h e $pH = 5$. A fim de verificar a retenção dos íons adsorvidos foram realizados ensaios de dessorção com as amostras adsorvidas, adicionando-se às mesmas 20 mL de água deionizada, água da torneira e soluções de NaCl e KCl 0,01M. O tempo de ultrassom e o ajuste de pH foram os mesmos da adsorção, variando-se, apenas o tempo de contato e a concentração do efluente. Os resultados de adsorção apontaram valores de remoção para o chumbo de 99,00% e para o cádmio de 90,88% e o modelo de isoterma de Langmuir demonstrou ser o mais adequado no ajuste dos dados para ambos os cátions metálicos, com valores de R^2 iguais a 0,9943 e 0,9941 para chumbo e cádmio, respectivamente. Os resultados de dessorção foram eficientes no que tange a retenção dos íons na palygorskita, reforçando a capacidade adsorptiva deste argilomineral.

Palavras chave: palygorskita, isotermas de adsorção, dessorção.

ABSTRACT

In recent years, more detailed studies of palygorskites' properties have increased the interest in their use as alternative sorbent materials, mainly because of their global availability, easy acquirement, low cost and reusability. These sorptive interactions can be mathematically represented by isotherms, which in the case of adsorptive processes allow the knowledge of the type of interaction in relation to the spontaneity that occurs between the adsorbate and the

adsorbent. Thus, in this work the thermodynamic study was carried out to evaluate which mathematical model of adsorption isotherm best suits this adsorption process, as well as the spontaneity and the desorption capacity of a palygorskite sample previously benefited and characterized. The adsorption tests were carried out in batch, according to a plan in which the best results were obtained using 2 g of palygorskite, 20 mL of synthetic effluents' solution of Pb^{2+} and of Cd^{2+} , ultrasound time of 3 min, contact time of 1 h and $pH = 5$. In order to verify the retention of the adsorbed ions, desorption tests were carried out with the adsorbed samples, adding 20 mL of deionized water, tap water and 0.01 M of NaCl and KCl solutions. Ultrasound time and pH adjustment were the same as the adsorption, varying only the contact time and the effluent concentration. The adsorption results showed removal values for lead and cadmium of 99.00 and 90.88%, respectively and the Langmuir isotherm model proved to be the most adequate in the adjustment of the data for both metal cations, with values of R^2 equal to 0.9943 and 0.9941 for lead and cadmium, respectively. Desorption results were efficient regarding the retention of the ions in palygorskite, reinforcing the adsorptive capacity of this clay.

Keywords: palygorskite, adsorption isotherms, desorption.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, estudos mais detalhados das propriedades das palygorskitas vêm despertando interesse crescente para a sua utilização como materiais sorventes alternativos (CHEN, 2007). A utilização desse argilomineral se dá em virtude da disponibilidade, da fácil obtenção, do baixo custo e da possibilidade de reutilização.

Para descrever o fenômeno adsorptivo são utilizadas isotermas, que descrevem a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração da solução em contato com o adsorvente quando o equilíbrio de adsorção é atingido (GUERRA *et al.*, 2007). A forma que a isoterma adquire é uma ferramenta experimental frequentemente utilizada para conhecer o tipo de interação em relação à espontaneidade que ocorre entre o adsorvato e o adsorvente.

Dentre os modelos matemáticos das isotermas utilizadas em sistemas líquidos que envolvem o tratamento de água e de efluentes industriais, os principais modelos para descrever o equilíbrio da adsorção são as isotermas de Langmuir e de Freundlich (SILVA, 2010).

A isoterma de Langmuir relaciona a quantidade de soluto adsorvido em uma superfície com a concentração do soluto na solução. Para altas concentrações de soluto, a equação prediz uma capacidade limitada pela formação da monocamada. A equação matemática para esse modelo pode ser representada pela Equação 1, onde C_e é a concentração da solução no equilíbrio ($mg.L^{-1}$); q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg/g de adsorvente); q_m representa a quantidade máxima de soluto adsorvido para a formação de uma monocamada completa (mg/g) e b é a constante de adsorção de Langmuir que está relacionada à energia livre de adsorção (CHEN, 2007).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad [1]$$

A isoterma de Freundlich é uma isoterma de adsorção empírica para uma adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como para uma adsorção em multicamada. A Equação 2 representa a forma linearizada para o modelo de Freundlich, onde q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg/g de adsorvente); C_e é a concentração da solução no equilíbrio ($mg.L^{-1}$); K_f e n são constantes de Freundlich (CHEN, 2007).

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad [2]$$

O processo de dessorção pode ser definido como a liberação de uma substância ou material de uma interface entre uma superfície sólida e uma solução, sendo também considerado o fenômeno oposto à adsorção. Seu principal objetivo consiste em analisar a possível reutilização do material adsorvente, bem como a capacidade de liberação do adsorvato. Dessa forma, este processo tem sido alvo de estudo nos últimos anos, embora haja uma escassez de referências e trabalhos publicados.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é avaliar qual modelo matemático de isoterma de adsorção melhor se adequa ao processo de adsorção de íons chumbo e cádmio em efluentes sintéticos, bem como a espontaneidade e a capacidade de dessorção de uma amostra de palygorskita previamente beneficiada e caracterizada.

3. METODOLOGIA

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada e seguiram um planejamento experimental no qual os melhores resultados foram os que utilizaram 2 g de palygorskita (fração menor que 20 μm), 20 mL da solução dos efluentes sintéticos preparados a partir de sais de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, tempo de ultrassom para dispersão das partículas igual a 3 min e $\text{pH} = 5$. A fim de realizar o estudo da relação entre a quantidade Pb^{2+} adsorvida e a concentração da solução de Pb^{2+} (isoterma de adsorção), fixou-se o tempo de 60 min de contato, e variou-se a concentração da solução até atingir o equilíbrio de 34,1 a 3.360,0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para o íon Pb^{2+} e de 6,8 a 1.448,4 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para o íon Cd^{2+} . Em seguida, foram calculados os valores de q_e e C_e , a fim de obtermos as isotermas de Langmuir e de Freundlich.

Os ensaios de dessorção foram realizados com as amostras adsorvidas, adicionando-se às mesmas 20 mL de água deionizada, água da torneira e soluções de eletrólitos como NaCl e KCl 0,01M para manter a força iônica do meio. O tempo de ultrassom e o ajuste de pH foram os mesmos da adsorção, variando-se, apenas o tempo de contato e a concentração do efluente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta as isotermas de adsorção para os íons chumbo e cádmio, isto é, quantidades do íon adsorvido por unidade de massa do adsorvente (q_e) versus a concentração de chumbo em solução após o equilíbrio (C_e).

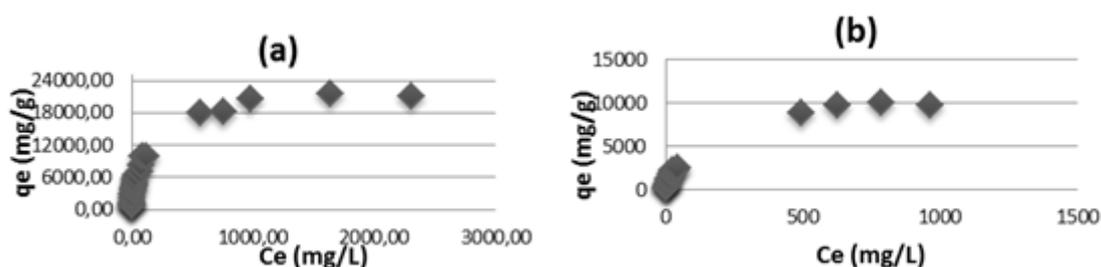


Figura 1: Isoterma de adsorção para os íons chumbo (a) e cádmio (b).

O perfil destas isotermas demonstra que o processo de adsorção para os íons chumbo e cádmio pela palygorskita é extremamente favorável, de acordo com os tipos de isoterma de McCABE *et al.*, (1993), Figura 1.

As constantes dos modelos das isotermas foram calculadas a partir das funções linearizadas de Langmuir e de Freundlich, representados nas Figuras 2 e 3, para os íons chumbo e cádmio respectivamente.

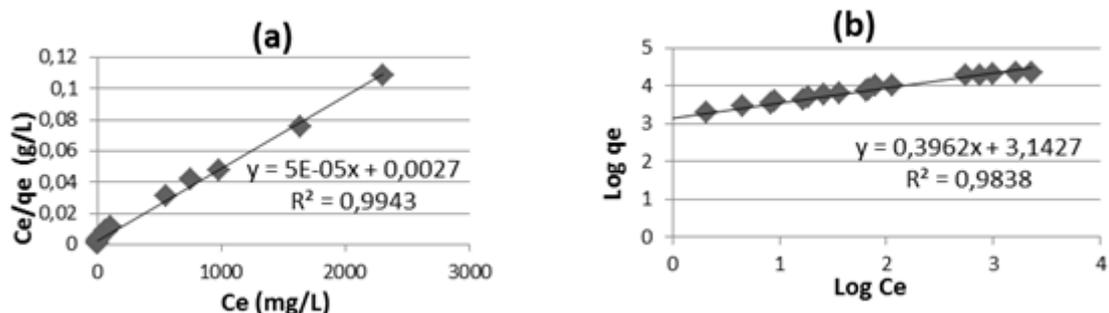


Figura 2: Isoterma de adsorção para os íons de chumbo linearizada por meio dos modelos de Langmuir (a) e de Freundlich (b).

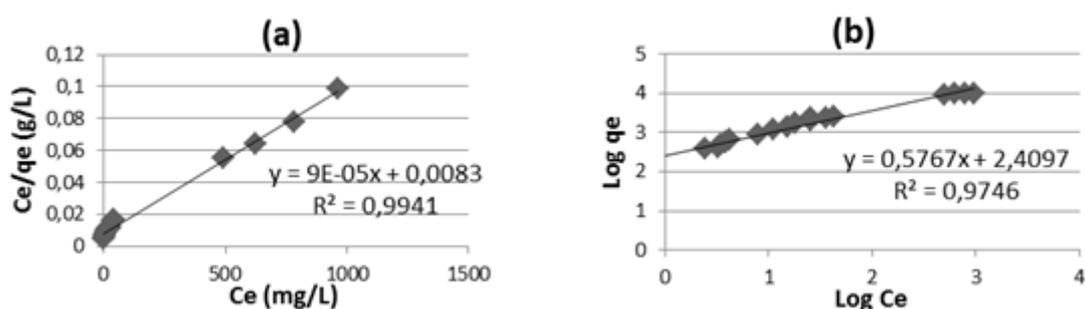


Figura 3: Isoterma de adsorção para os íons de cádmio linearizada por meio dos modelos de Langmuir (a) e de Freundlich (b).

Para a adsorção de ambos os íons, o modelo mais adequado foi o representado pelo modelo de isoterma de Langmuir levando em consideração os maiores valores de R^2 (0,9943 para o chumbo e 0,9941 para o cádmio) em relação a isoterma de Freundlich (0,9838 para o chumbo e 0,9746 para o cádmio).

Para a verificação da espontaneidade do processo adsorptivo, calculou-se a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) (Equação 3) para ambos os íons metálicos estudados, onde a constante de equilíbrio b pode ser estimada como sendo $6.127,2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o íon chumbo e $2.562,8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o íon cádmio, a temperatura T igual a 298 K e constante dos gases R igual a $8,31451 \text{ J}\cdot\text{kmol}^{-1}$.

$$-\Delta G = RT \ln b \quad [3]$$

Os valores da variação da energia livre de adsorção para os íons chumbo e cádmio foram de $-21,60 \text{ kJ/mol}$ e $-19,45 \text{ kJ/mol}$, indicando em ambos os casos ocorre uma reação espontânea entre a palygorskita e esses cátions. No entanto, a remoção de íons de chumbo por meio da palygorskita é mais favorável.

Os resultados para os ensaios preliminares de dessorção estão apresentados na Tabela 1. Pela análise dos resultados podemos concluir que a adsorção é mais eficiente do que a dessorção, evidenciando a alta capacidade adsorptiva da palygorskita, sendo este argilomineral uma alternativa viável para a utilização como adsorvedor de íons metálicos em efluentes. Além disso, observa-se que a capacidade de dessorção do íon cádmio é superior que a dessorção do íon chumbo para a maioria dos resultados apresentados.

Tabela 1: Resultados em porcentagem para os ensaios de dessorção com água deionizada, água da bica, NaCl e KCl 0,01 M.

Amostra	Reagente	Tempo	% Adsorção	% Dessorção	% Retida
Pb	H ₂ O deionizada	1 hora	96,88	4,36	92,52
Cd	H ₂ O deionizada	1 hora	84,38	3,36	81,05
Pb	H ₂ O da torneira	1 hora	95,23	6,97	88,26
Cd	H ₂ O da torneira	1 hora	82,22	2,70	79,52
Pb	NaCl 0,1 M	4 horas	95,72	3,64	92,08
Cd	NaCl 0,1 M	4 horas	82,83	20,84	61,99
Pb	KCl 0,1 M	6 horas	99,63	0,44	99,19
Cd	KCl 0,1 M	6 horas	89,13	14,60	74,53

5. CONCLUSÕES

O modelo de isoterma de Langmuir demonstrou ser o mais adequado no ajuste dos dados, obtidos no processo de adsorção para ambos os íons metálicos, uma vez que o valor de R² foi superior ao obtido no modelo de Freundlich. Dessa forma, o processo de adsorção ocorre em monocamada, sendo, portanto, um processo reversível.

A energia livre de Gibbs das reações da palygorskita com os cátions estudados ocorre de maneira espontânea, sendo que o valor de ΔG mais negativo é o da reação com o íon chumbo, corroborando com a maior interação prevista nos ensaios de adsorção.

Os ensaios preliminares de dessorção evidenciaram a alta capacidade de retenção de íons metálicos pela palygorskita, visto que as porcentagens de dessorção foram inferiores às de adsorção, corroborando para a utilização deste argilomineral como adsorvedor de metais pesados.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço a COAM, SCT e ao DQI/IQ-UFRJ pelas análises químicas e mineralógicas, aos técnicos e auxiliares do CETEM e ao CNPq pela concessão da bolsa de iniciação científica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHEN, H., Wang, A. **Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay.** *J. Colloid. Interface Sci.*, v. 307, p. 309-316, 2007.

GUERRA D. L., LEMOS V. P., ANGÉLICA R. S., AIROLD C. **Influência de argilas pilarizadas na decomposição catalítica do óleo de andiroba.** *Eclét. Quím.* vol.32 n°4, 2007, São Paulo.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering.** 5th ed. McGraw-Hill, Inc. 1993.

SALES, P. F. de. **Aplicações ambientais de argilominerais modificados por tratamento ácido: a busca por materiais ecoamigáveis.** 2013. 141p. Tese (Doutorado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

SILVA, J. C., **Desenvolvimento de processo integrado utilizando processos de separação por membrana e adsorção em carvão ativado para o tratamento de água associada à produção de petróleo.** CÔPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2010. Dissertação (Mestrado).

CARACTERIZAÇÃO DE CONCRETO CONSTITUÍDO DE AGREGADOS MINERAIS PROVENIENTES DE RESÍDUOS GROSSEIROS DE ROCHAS ORNAMENTAIS

CHARACTERIZATION OF CONCRETE MADE WITH DIMENSION STONES RECYCLED AGGREGATES

Bruno Alves Carlete

Aluno de Graduação da Eng. de Minas, 9º período, IFES
Período PIBIC/CETEM: Agosto de 2016 a julho de 2017
BrunoAlvesCarlete@cetem.gov.br

Fábio Conrado De Queiróz

Orientador, Tecn. em Construção Civil, M.Sc.
fqueiroz@cetem.gov.br

Hieres Vettorazzi Da Silva

Coorientador, Geólogo.
hsilva@cetem.gov.br

RESUMO

O objetivo deste estudo é caracterizar tecnologicamente o concreto constituído de agregados de resíduos de rochas ornamentais (Agregados de R.O.) e comparar com concreto comercial. Os agregados constituintes do concreto foram caracterizados quanto à granulometria, massa específica, absorção d'água, resistência ao impacto, resistência à abrasão "Los Angeles", índice de forma, módulo de finura, resistência ao esmagamento, massa unitária e do número de vazios, seguindo normas em vigência. Foi calculado o traço inicial do concreto utilizando o método da Associação Brasileira de Cimento Portland - ABCP para concreto constituído de agregados graúdos de rochas ornamentais e concreto constituído de agregados comerciais. Para ambos os traços se elaboraram misturas dos concretos em betonadas de 15 L cada. Para avaliação dos concretos produzidos foram realizados os ensaios de abatimento de tronco de cone e compressão uniaxial. Os resultados obtidos mostraram que as propriedades analisadas do concreto com agregados de R.O., são as mesmas que as do concreto comercial, porém a realização de ensaios complementares faz-se necessária.

Palavras chave: concreto, sustentabilidade, rocha ornamental, agregados.

ABSTRACT

The objective of this study is to characterize the concrete composed of aggregates of dimensional stones residues (D.S. Aggregates) and compare it with commercial concrete. The constituent aggregates of the concrete were characterized, following standardized methods, by determination of granulometry, specific mass, water absorption, impact strength, Los Angeles abrasion resistance, shape index, fineness modulus, crush strength, unit mass and number of voids. It were prepared 15 L each of two concrete mixtures, using formulation calculus of the Brazilian Association of Portland Cement – ABCP, one with aggregates from crushing dimensional stones coarse wastes and the other one with commercial aggregates. In order to evaluate the concretes produced, the slump and uniaxial compression strength were analysed. The results indicate that the concrete with aggregates of D.S. had the same properties as the commercial concrete, however complementary testing is still necessary.

Keywords: concrete, sustainability, dimensional stones, aggregates.

1. INTRODUÇÃO

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, depois de cinco trimestres em queda, a indústria começa a dar os primeiros sinais de recuperação. Entre o primeiro e o segundo trimestre de 2017, o setor industrial colaborou positivamente para o Produto Interno Bruto (PIB) ao crescer 0,3%. O desempenho positivo foi influenciado por três setores: extrativo mineral (+0,7%), indústria de transformação (estabilidade) e eletricidade (+1,1%).

O governo federal anunciou 55 novos projetos de concessão de terminais portuários, linhas de transmissão, ferrovias e rodovias, com investimentos estimados em R\$ 45 bilhões (Agência Brasil, 2017).

O setor de agregados para construção apresentou em 2014 uma demanda da ordem de 740 milhões de toneladas de brita e areia, praticamente estável em relação ao ano anterior. E novamente uma queda de cerca de 30% em 2015. (ANEPAC, 2017).

Para o período de 2016 a 2019 estima-se uma projeção de um recuo da ordem de 5% em 2016 em relação a 2015, porém deverá retomar o crescimento com um aumento de 3% para 2018 e 7% para 2019, respectivamente. A projeção de crescimento para os próximos anos tem como base os investimentos em infraestrutura anunciados pelo governo federal e o início esperado de reação da economia do Brasil (ANEPAC/Sindipedras-SP, 2017).

Diante de um cenário do crescente consumo de agregados e do aumento de iniciativas sustentáveis na produção dos recursos minerais não renováveis, novas rotas de aproveitamento econômico de resíduos em substituição aos agregados minerais naturais vêm sendo desenvolvidas por institutos de pesquisas, associações e empresas.

Os agregados são definidos como materiais granulares, sem volume definido, de dimensões e propriedades adequadas para uso em obras de engenharia civil. Ocupam de 60 a 80% do volume total do concreto, sendo suas características de grande importância para a qualidade final dos produtos. Têm a função de conferir resistência, durabilidade e trabalhabilidade aos concretos, em suas várias utilizações.

Estima-se que sua produção, em nível mundial, seja responsável por cerca da metade da extração total de recursos do planeta, a cada ano, consumindo grandes quantidades de calcário, argila, areia, brita e combustíveis fósseis (Bittencourt, 2016).

Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais (ABIROCHAS) a produção brasileira de rochas ornamentais em 2016 foi de 9,3 milhões t. Reproduzindo a mesma tendência de queda apresentada a partir de 2014 (-3,5%) e 2015 (-6,2%), porém com percentual de queda menor que nos dois anos anteriores, o que pode indicar provável recuperação do setor.

Na cadeia produtiva de rochas ornamentais, em torno de 14% do volume dos blocos são transformados em resíduos grosseiros durante sua serragem em chapas. De espessura de 7 a 15 cm, são conhecidos, no meio comercial, como “casqueiros” que devem ser adequadamente dispostos em aterros licenciados até o surgimento de rotas de aproveitamento devidamente comprovadas, atendendo à Política Nacional de Resíduos Sólidos.

Com o intuito de dar uma destinação aos resíduos gerados pelas empresas de beneficiamento de blocos de rochas, busca-se neste trabalho atestar a possibilidade do uso de agregados de resíduos de rochas ornamentais (Agregados de R.O.).

2. OBJETIVOS

Caracterizar tecnologicamente concreto produzido com agregados provenientes de resíduos grosseiros do desdobramento blocos de rochas ornamentais em chapas.

3. METODOLOGIA

Para a elaboração deste trabalho, foi realizada uma revisão bibliográfica sobre agregados na construção civil, concreto e suas características e os ensaios de caracterização tecnológica de agregados e concreto, realizados rotineiramente de acordo com as normas técnicas em vigência. A seguir foram realizados os ensaios de caracterização dos agregados de R.O. e do agregado comercial que servirá como base de comparação. As amostras de agregado comercial foram coletadas diretamente nas pilhas de estocagem e levadas para a usina piloto do CETEM/NRES, onde foram homogeneizadas e reduzidas em alíquotas de 25 kg (ABNT NBR NM 27) para a realização dos ensaios de caracterização. As amostras de agregados de R.O. seguiram a mesma metodologia de homogeneização e redução, uma vez que já foram realizados diversos ensaios de caracterização da mesma, na usina piloto do CETEM/NRES em trabalhos anteriores, restando somente os ensaios de esmagamento (ABNT NBR 9938/2013) e determinação da massa unitária e do volume de vazios (ABNT NBR NM 45/2006) a serem realizados. Os ensaios de caracterização tecnológica de agregados selecionados para este estudo foram: Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água – ABNT NBR NM 53; Determinação da composição granulométrica – ABNT NBR NM 248; Determinação da densidade real do agregado miúdo – DNER-ME 084/95; Determinação da resistência ao esmagamento de agregados graúdos – ABNT NBR 9938/2013; Agregados – determinação da massa unitária e do número de vazios – ABNT NBR NM 45/2006;

De posse dos resultados dos ensaios, realizou-se o cálculo dos traços pelo método da ABCP. Os traços foram calculados objetivando um concreto de resistência f_{ck} 30MPa. Foi utilizado cimento Nassau CPIII 40RS com resistência de f_{c28} de 40,0 Mpa, areia de rio com módulo de finura de 3,10 e densidade de 2,60 g/cm³, considerando uma proporção de agregados graúdos de 40% de brita 0 e 60% de brita 1, dimensão máxima característica de 19mm e um abatimento de tronco de cone esperado de 125 mm para efeito de comparação.

Com base nos traços calculados foram elaborados os dois concretos no laboratório da empresa Minerasul indústria e comércio de agregados Ltda.: um comercial, constituído de cimento Nassau, areia de rio, agregado comercial (gnaisse) e água e um segundo substituindo o agregado graúdo da mistura comercial por agregado graúdo de R.O.

Nas misturas elaboradas, realizou-se o ensaio de abatimento de tronco de cone (ABNT NBR NM 67) e, a seguir, a moldagem dos corpos de prova (ABNT NBR 5738) para ambos. Após 24 h os corpos de prova foram desformados e submersos em um tanque com água, com a finalidade de cura. A ruptura dos corpos de prova (ABNT NBR NM 5739) ocorreu após 7, 14 e 28 dias.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nos ensaios de caracterização dos agregados realizados para este estudo estão dispostos na Tabela 1 de acordo com sua norma vigente.

Tabela 1: Resultados dos ensaios.

Nome	Massa esp. ⁱ (g/cm ³)	Abs. água ⁱ (%)	Dens. real ⁱⁱ (g/cm ³)	Mód. finura ⁱⁱⁱ	Res. Esmag. ^{iv} (%)
Agregados de R.O.	2,70	1,13	2,73	4,5	28,02
Gnaisse Comercial	2,63	1,05	2,66	3,77	-

(i) ABNT NBR NM 53; (ii) DNER-ME 084/95; (iii) ABNT NBR NM 248; (iv) ABNT NBR 9938/87.

Os dados obtidos nos ensaios dos agregados de R.O. estão dentro do intervalo recomendado pela norma NBR NM 7211, assim como os agregados considerados aqui como comerciais. Os traços iniciais calculados estão dispostos na Tabela 2.

Os concretos devem ser coesos e viscosos, ou seja, para cada caso, devem permitir ser transportados adequadamente até sua posição final sem apresentar segregação (Helene, 2011).

Observou-se, durante a preparação das misturas, que o concreto constituído de agregados de R.O utilizou exatamente a quantidade de água proposta pelo traço inicial. Para que o concreto comercial obtivesse um abatimento de tronco de cone de 125 mm proposto, foi necessária a adição de 150 ml de água à quantidade inicial calculada.

Tabela 2: Traços iniciais de Concreto método ABCP e betonada de 15L.

Concreto		Cimento	Areia	Brita 0	Brita 1	Água
Comercial	Traço	1	1,936	0,701	1,051	0,45
	Betonada 15L (Kg)	6,99	13,22	4,79	7,18	3,075 + 0,15
c/Agregado de R.O.	Traço	1	1,883	0,741	1,165	0,45
	Betonada 15L (Kg)	6,99	12,87	5,07	7,96	3,075

Os resultados obtidos na ruptura dos corpos de prova estão dispostos na tabela 3.

Tabela 3: Resultados ensaio de compressão uniaxial (ABNT NBR NM 5739).

Concreto			7 dias	14 dias	28 dias
Comercial	Corpo de Prova 1		25,36 MPa	32,68 MPa	30,60 MPa
	Corpo de Prova 2		25,94 MPa	30,57 MPa	41,24 MPa
c/Agregado de R.O.	Corpo de Prova 1		29,30 MPa	33,74 MPa	34,82 MPa
	Corpo de Prova 2		26,48 MPa	31,95 MPa	30,15 MPa

Observa-se que os resultados obtidos após 14 dias já superam o valor estipulado para os 28 dias.

5. CONCLUSÕES

Os concretos foram classificados como classe I de resistência C30, pois apresentaram resistência a compressão de 30Mpa, e classe de consistência S100 com aplicação, segunda a norma, em elementos estruturais, com lançamento convencional do concreto (ABNT NBR 8953).

Os resultados obtidos indicam que o concreto com agregados de R.O., tem resistência semelhante à apresentada pelo concreto comercial com base na resistência à compressão.

Para o uso em elementos estruturais, deverão ser realizados ensaios complementares: ensaios de determinação de absorção, índices de vazios, massa específica e resistência à tração na flexão do concreto. Recomenda-se também investigar outros métodos de dosagem do concreto para possível redução do consumo de cimento, visando um menor custo.

Assim como acontece no setor de agregados convencionais, os agregados de R.O. a cada lote devem ser amostrados e ensaiados em laboratório idôneo de forma a atestar que suas características são compatíveis com o uso pretendido. Um lote de agregados somente deve ser aceito quando cumprir todas as prescrições da NBR 7211.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM, à Minerasul, ao Jacques, à Núria, ao meu orientador e a meu coorientador, por todo apoio, dicas e esforço. Por fim, agradeço ao CNPq pela bolsa concedida.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT (2001). NBR NM 27. **Agregados – Redução da amostra de campo para ensaios**. Rio de Janeiro. 7p
- _____ (2004). NBR 10007. **Amostragem de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro. 21p
- _____ (2009). NBR 7211. **Agregados para concreto - Especificação**. Rio de Janeiro. 9p
- _____ (2009). NBR NM 53. **Agregado graúdo – Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água**. Rio de Janeiro. 8p
- _____ (2003). NBR NM 248. **Agregados – Determinação da composição granulométrica**. Rio de Janeiro. 6p
- _____ (2013). NBR 9938. **Determinação da resistência ao esmagamento de agregados graúdos – Método de ensaio**. Rio de Janeiro. 4p
- _____ (2006). NBR NM 45. **Agregados – determinação da massa unitária e do número de vazios**. Rio de Janeiro. 18p
- _____ (2015). NBR 8953. **Concreto para fins estruturais — Classificação pela massa específica, por grupos de resistência e consistência**. Rio de Janeiro. 7p
- _____ (1998). NBR NM 67. **Concreto – Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone**. Rio de Janeiro. 8p
- _____ (2016). NBR NM 5738. **Concreto – Procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova**. Rio de Janeiro. 6p
- _____ (2007). NBR NM 5739. **Concreto – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos**. Rio de Janeiro. 13p
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS – ABIROCHAS. **Informe 01/2017**. Disponível em: < http://www.ivolution.com.br/mais/fotos/6/17/4062/Informe_01_2017.pdf > Acesso: 01 de junho de 2017.
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL DAS ENTIDADES DE PRODUTORES DE AGREGADOS PARA CONSTRUÇÃO – ANEPAC. **Mercado: Perspectivas para o Setor de Agregados**. Disponível em: <<http://www.anepac.org.br/agregados/mercado/item/101-perspectivas-para-o-setor-de-agregados>> Acesso: 13 de abril 2017.
- BITTENCOURT, Túlio N. O futuro do concreto: eficiência e desenvolvimento sustentável em foco **Suplemento Revista Grandes Construções: Universo concreto**. nº 66 - Jan/Fev.2016. Disponível em: < [http://www.grandesconstrucoes.com.br/br/pdfs/SUPLEMENTO _GC_66.pdf](http://www.grandesconstrucoes.com.br/br/pdfs/SUPLEMENTO_GC_66.pdf) > Acesso: 01 de junho de 2017.
- CAMPOS, E.E; FRAZÃO, E.B; CALAES, G.D; HERRMANN, H. Org.: Tannús, M.B.; Carmo, J.C.C; **Agregados para a construção civil no Brasil: contribuições para formulação de políticas públicas**. – Belo Horizonte: CETEC, 2007.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM – DNER (1995). ME 084/95. **Agregado miúdo – Determinação da densidade real**. Rio de Janeiro. 3p.
- IBRAM. **Informações e análises da economia mineral brasileira**. 7. Ed. Brasília, DF, 2012. 68 p.
- HELENE, Paulo; TUTIKIAN, Bernardo F., **Concreto: Ciência e Tecnologia – cap.12 Dosagem dos Concretos de Cimento Portland**. São Paulo: IBRACON, 2011.

AValiação dos efeitos tóxicos em organismos aquáticos expostos a soluções de dois elementos do grupo dos Lantanídeos.

ASSESSMENT OF TOXIC EFFECTS ON AQUATIC ORGANISMS EXPOSED TO SOLUTIONS OF TWO ELEMENTS OF THE LANTHANIDE GROUP.

Cristiana Lima dos Santos

Aluno de Graduação de Ciências Biológicas, 4º período, Universidade
UNIGRANRIO

Período PIBIC: novembro de 2016 a julho de 2017

crlima@cetem.gov.br

Silvia Gonçalves Egler

Orientadora, Bióloga, M.Sc.

segler@cetem.gov.br

Tamine Martins Roldão

Co-orientadora, Bióloga, M.Sc.

troidao@cetem.gov.br

RESUMO

Foram testados os efeitos tóxicos agudos e crônicos em dois níveis tróficos aquáticos de duas soluções sintéticas com os elementos de terras raras (ETR) lantânio e samário. Representando os consumidores primários foi testado o microcrustáceo *Daphnia similis* que foi mais sensível a ambos os lantanídeos. Os efeitos quelantes do EDTA e da vitamina B12, constituintes do meio MS utilizado, que podem influenciar na biodisponibilidade dos lantanídeos estudados, foram demonstrados e seu uso deve ser evitado em ensaios com ETRs. Representando os produtores foram testadas as microalgas *Raphidoceles subcapitata*, *Chlorella vulgaris* e *Ankistrodesmus falcatus*, porém apenas com o ETR samário. Não houve diferença significativa entre as respostas obtidas nos ensaios. Novos ensaios ainda serão realizados para avaliar o efeito individual de lantânio e em misturas com samário para as diferentes espécies.

Palavras chave: elementos de terras raras, toxicidade, bioindicadores.

ABSTRACT

Acute and chronic toxic effects were tested on two aquatic trophic levels using two synthetic solutions with the rare earth elements (REE), lanthanum and samarium. Representing the primary consumers was tested the microcrustacean *Daphnia similis* that was more sensitive to both lanthanides. The chelating effects of EDTA and vitamin B12, constituents of the MS medium used, that could influence the bioavailability of studied lanthanids, have been demonstrated and their use should be avoided in bioassays with REEs. Representing the producers were tested the microalgae *Raphidoceles subcapitata*, *Chlorella vulgaris* and *Ankistrodesmus falcatus*, but only with the REE samarium. There was no significant difference between the responses obtained in the bioassays. New tests will still be performed to evaluate the effect of lanthanum individually and in mixtures with samarium for the different species.

Keywords: rare earth elements, toxicity, bioindicators.

1. INTRODUÇÃO

O grupo dos elementos de terras raras (ETR) é composto pelos elementos da tabela periódica classificados como lantanídeos que inclui 15 elementos, além de escândio (Sc) e ítrio (Y). São divididos, com base na configuração eletrônica, em: leves, de lantânio a európio que são considerados mais solúveis em água; e pesados, de gadolínio a lutécio considerados menos solúveis em água (SNELLER *et al.*, 2000 *apud* GONZALEZ *et al.*, 2014). Como consequência da distribuição eletrônica, as propriedades químicas e físicas dos elementos são semelhantes (MARTINS; ISOLANI, 2005). Na água, no sedimento e no solo geralmente são encontrados em baixas concentrações. A forma de íon livre é geralmente considerada como a espécie mais biodisponível, mas não está claro se os ETRs com íons trivalentes seguem esse modelo. Fatores como pH, dureza, temperatura e associação com ligantes orgânicos e inorgânicos, interferem na mobilidade e biodisponibilidade dos lantanídeos podendo gerar seu acúmulo no meio ambiente (CAO *et al.*, 2000 *apud* GONZALEZ *et al.*, 2015). No Brasil a primeira aplicação comercial das ETR foi a exportação da areia monazitica, sendo líder do fornecimento mundial, para a fabricação de barras metálicas. Atualmente, há a necessidade da retomada da mineração e processamento dos ETR como cadeia produtiva, para vidro e cerâmica, laser e ímãs permanentes, relógios e memória de computadores, refino de petróleo, energia eólica e veículos híbridos, de modo a garantir autonomia na matriz energética (SOUSA; SERRA, 2014). Na China, os ETRs são utilizados na indústria e na agricultura como fertilizantes. A mineração e o descarte inapropriado pode acarretar sua bioacumulação nos ecossistemas aquáticos e terrestres.

A ecotoxicologia utiliza bioensaios, que podem ser agudos ou crônicos, no estudo de efeitos tóxicos e interação de agentes químicos e físicos naturais ou agentes poluentes gerados pela atividade humana, importantes na preservação e avaliação da qualidade dos ecossistemas (SCOPE, 1978). Atualmente, há pouca informação disponível sobre a toxicidade ambiental dos ETRs. Em consequência, estudos sobre ecotoxicidade, bioacumulação e modo de ação devem ser desenvolvidos para um melhor entendimento e prevenção dos riscos associados a sua deposição e visando aplicações ambientalmente sustentáveis (GONZALEZ *et al.*, 2014, 2015).

2. OBJETIVOS

Avaliar os efeitos tóxicos dos elementos de terras raras lantânio (La^{3+}) e samário (Sm^{3+}) utilizando ensaios com os bioindicadores *Daphnia similis* (microcrustáceo) e as algas clorofíceas *Raphidoceles subcapitata*, *Chlorella vulgaris* e *Ankistrodesmus falcatus*.

3. METODOLOGIA

As soluções dos ETRs testadas foram preparadas a partir de óxidos (Sm_2O_3 e La_2O_3) utilizando solubilização ácida com ácido nítrico p.a. a 65% para uma concentração final de solução-estoque de 5 g/L. As soluções-teste para os ensaios foram preparadas com os meios de cultivo dos organismos-teste utilizados. Para avaliação da toxicidade aguda do ácido utilizado na solubilização ácida dos ETRs foram realizados ensaios com *D. similis* e *C. vulgaris*.

Os resultados dos ensaios ecotoxicológicos foram expressos em concentração efetiva inicial mediana - $\text{CEI}_{50\%, 48 \text{ ou } 96 \text{ h}}$ (efeito observado em 50% dos organismos testados) que mostram uma relação inversa com a toxicidade, quanto menor o valor, maior a toxicidade e em Unidade Tóxica (UT), calculada pela fórmula $\text{UT} = 100 / \text{EC}_{50\%}$, onde a relação é direta, quanto maior o valor da UT mais alta é a toxicidade. O programa estatístico utilizado foi o Statistica 13.1.

O cultivo e ensaios agudos com o microcrustáceo *D. similis* foram realizados de acordo com a norma ABNT 12713 (ABNT, 2016). Os organismos são cultivados em meio MS com parâmetros físico-químicos ajustados para: pH entre 7-7,6; dureza 40-48 mg CaCO_3/L e oxigênio dissolvido (O.D.) > 5 mg/L. São mantidos em câmaras de B.O.D. com temperatura de 20 ± 2 °C, fotoperíodo de 16 h luz:8 h escuro e alimentados diariamente com suspensão algácea de *Raphidoceles subcapitata*.

Os ensaios são realizados com neonatos de 6-24 h de vida, divididos em quadruplicatas com cinco organismos-teste cada, totalizando 20 organismos/concentração-teste mais um controle com meio MS. O ensaio tem duração de 48 h sob as mesmas condições de cultivo, porém no escuro e sem alimentação. O pH e O.D. foram medidos no início e no final dos ensaios. Para a realização dos ensaios os organismos foram expostos a diferentes concentrações (5, 10, 15, 20, 25 mg/L) de lantânio e samário e misturas dos mesmos na proporção 1:1, 1:2 e 2:1. Foram realizados ensaios utilizando o meio MS completo (todos os reagentes) e sem os quelantes EDTA e vitamina B12. Os resultados foram calculados através do programa *Trimmed Spearman-Kärber*. Mensalmente são realizados ensaios de sensibilidade (substância de referência - NaCl).

Os cultivos e ensaios crônicos com as algas clorofíceas *R. subcapitata*, *C. vulgaris* e *A. falcatus* foram realizados de acordo com a norma ABNT 12648 (ABNT, 2011) em meio LC. Oligo em câmaras de B.O.D. com temperatura de 25 ± 2 °C, aeração e iluminação (4500 Lux) constantes. A cada sete dias são realizadas as trocas dos meios de cultivo, iniciando um novo cultivo líquido, e a centrifugação do restante para utilização como inóculo para os ensaios e a suspensão algácea de *R. subcapitata* para alimentação dos cultivos de *D. similis*.

O ensaio tem duração de 96 h e foi realizado em mesa agitadora orbital com 130 rpm, iluminação (4500 lux) constante e em triplicata (soluções-teste e controle com meio LC-Oligo). O inóculo inicial foi de 3×10^5 cel/mL. Foram testadas diferentes concentrações (20, 30, 40, 50 e 60mg/L) de lantânio e samário e misturas dos mesmos na proporção 1:1; 1:2 e 2:1. A avaliação do efeito tóxico é determinada pela inibição de crescimento populacional quando comparado ao controle do ensaio. O pH e O.D. foram medidos no início e no final dos ensaios. Os resultados são obtidos em absorbância utilizando espectrofotômetro com comprimento de onda de 675 nm (*R. subcapitata* e *C. vulgaris*) e 450 nm (*A. falcatus*). Os resultados foram calculados através do programa *Linear Interpolation*. Mensalmente são realizados ensaios de sensibilidade (substância de referência - KCl).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A $CEI_{50\%, 48h}$, e seu 95% de Intervalo de Confiança, obtido para o ensaio com o ácido utilizado na solubilização ácida dos ETRs foram, com *D. similis*: $NO_3 = 2,51$ mL/L (2,34-2,69mL/L) e com *C. vulgaris*: $HNO_3 = 5,04$ mL/L (4,93-5,13 mL/L).

Os resultados obtidos dos ETRs, individualmente são apresentados na Tabela 1. O microcrustáceo *Daphniasimilis* foi mais sensível a samário, com $CE_{50\%}$ com menores concentrações e maiores valores de UT, do que as espécies de microalgas estudadas. Este resultado era esperado uma vez que os ETRs são utilizados como fertilizante em diversas culturas vegetais, principalmente na China (ANON, 1994 *apud* BARRY; MEEHAN, 2000). Nos ensaios com *D. similis* com samário em meio MS completo e sem EDTA e vitamina B12 não foi observada diferença significativa (Kruskal-Wallis: $H = 2,00$, $p = 0,1573$). No entanto, foi possível observar que nos ensaios com lantânio com meio MS completo e sem EDTA e vitamina B12 que houve diferença significativa (Kruskal-Wallis: $H = 4,50$, $p = 0,0339$). Diferença significativa também foi observada entre samário e lantânio com meio MS sem EDTA e vitamina B12 (Kruskal-Wallis: $H = 3,85$, $p = 0,0495$), demonstrando que lantânio foi mais tóxico para *D. similis* do que samário. Estes resultados podem estar relacionados aos efeitos quelantes do EDTA e da vitamina B12, constituintes do meio MS completo, que ao se ligarem aos ETRs os tornam indisponíveis biologicamente para *D. similis* (BARRY; MEEHAN, 2000).

Não houve diferença significativa entre as respostas obtidas nos ensaios com as microalgas (Kruskal-Wallis: $H = 0,0000$, $p = 1,00$). Novos ensaios ainda serão realizados para avaliar o efeito de lantânio individualmente e em misturas com samário para as diferentes espécies.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados dos ensaios com as misturas, em diferentes proporções e meios MS, de lantânio e samário com *D. similis*. A somatória das médias das UTs dos ETRs individualmente testados (Tabela 1) com meio MS completo (UT = 4,87+4,86= 9,73) é maior que os valores obtidos nos ensaios com as misturas (Tabela 2). Este resultado caracteriza um efeito tóxico antagônico (COSTA *et al.*, 2008), quando a interação diminui o efeito total. Nos ensaios com meio MS sem EDTA e vitamina B12 a somatória das médias (UT = 5,57+8,81=14,38) é menor que os valores obtidos nos ensaios com as misturas (Tabela 2). Este resultado caracteriza um efeito tóxico sinérgico (COSTA *et al.*, 2008), quando a interação aumenta o efeito total.

Tabela 1: Resultados em CEI_{50%, 48ou 96 h} e Unidade Tóxica (UT) dos ensaios de ecotoxicidade com soluções sintéticas de lantânio e samário individualmente. NC = não calculado.

Espécies/ETRs	Samário mg/L- UT	95% Intervalo de Confiança	Lantânio mg/L- UT	95% Intervalo de Confiança
<i>Daphnia similis</i> – MS completo	22,36 – 4,47	21,54 – 23,22	22,49 - 4,45	NC
	22,59 – 4,43	21,40 – 23,84	19,05 – 5,25	17,77 – 20,41
	21,49 – 4,65	22,38 – 20,64	22,29 - 4,49	NC
	16,89 - 5,92	NC	18,97 - 5,27	NC
<i>Daphnia similis</i> – MS sem EDTA e vitamina B12	16,85 – 5,93	15,58-18,23	10,79 – 9,27	9,99 – 11,66
	17,32 – 5,77	NC	11,45- 8,73	10,38 – 12,63
	20,00 – 5	NC	11,86 – 8,43	10,85 – 12,95
<i>Raphidoceles subcapitata</i>	40,80 – 2,45	37,48 – 43,12		
	46,10 – 2,17	44,48 – 47,60		
	44,97 – 2,22	44,49 – 45,17		
<i>Chlorella vulgaris</i>	58,22 – 1,72	57,63-58,63		
<i>Ankistrodesmus falcatus</i>	47,16 – 2,12	47,07-47,25		
	54,34 – 1,84	50,41-55,18		

Tabela 2: Resultados em CEI_{50%, 48ou 96 h} e Unidade Tóxica (UT) dos ensaios de ecotoxicidade com soluções sintéticas de lantânio e samário em misturas. Parêntesis = 95% Intervalo de Confiança; * = 95% Intervalo de Confiança não calculado.

Espécies	Samário+ lantânio - mg/L - UT		
Proporção de mistura	(1:1)	(1:2)	(2:1)
<i>Daphnia similis</i> - MS completo	12,11* - 8,26	12,11* - 8,26	12,68 – 7,89
	12,25*- 8,16	12,47- 8,02 (12,05 – 12,91)	(12,10 – 13,28) 13,30 – 7,52 (12,44 – 14,21)
<i>Daphnia similis</i> – MS sem EDTA e Vitamina B12	6,79* - 14,73	5,16 – 19,38	6,39 – 15,65
	5,35 – 18,69	(3,00 – 8,89)	(5,60 – 7,30)
	(4,49 – 6,36)	6,07 – 16,47 (4,72 – 7,80)	6,24 – 16,03 (5,54 – 7,03)

5. CONCLUSÕES

As respostas obtidas para a toxicidade aguda e crônica a um ou dois tipos de lantanídeos (lantânio e samário) observados neste estudo foram diferentes para os organismos-teste e para a água de diluição utilizada. O microcrustáceo *D. similis* foi o organismo mais sensível às soluções sintéticas testadas. As concentrações obtidas nas CE_{50%} foram menores e os valores de UTs maiores. Os efeitos quelantes do EDTA e vitamina B12 reduziram a biodisponibilidade dos ETRS estudados, evidenciando que seu uso deve ser evitado em estudos com ETRs. Os efeitos observados nas proporções das misturas testadas foram sinérgicos (meio MS sem EDTA e vitamina B12) e antagônicos (meio MS completo). Para as microalgas *R. subcapitata*, *C.*

vulgaris e *A. falcatus* não houve diferença significativa entre as respostas obtidas nos ensaios crônicos realizados. Novos ensaios ainda serão realizados para avaliar o efeito de lantânio individualmente e em misturas com samário para as diferentes espécies de microalgas, e com isso gerar uma melhor compreensão do efeito dos ETRs sobre organismos responsáveis pela base da cadeia alimentar aquática.

6. AGRADECIMENTOS

À S. Egler, pela oportunidade, orientação e paciência concedidas a mim, à T. Roldão pelos conhecimentos concedidos, e instruções e assistência prestada durante o projeto. À G. Heidelmann pela parceria na realização deste projeto. À M. Nascimento e A. L. C. Moraes pelas soluções sintéticas fornecidas e E. Giese pelo auxílio em discussões na fase de elaboração do projeto. Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela estrutura e equipamentos fornecidos e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT NBR 12.713. **Ecotoxicologia aquática – Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia* sp. (Crustacea, Cladocera)**. Rio de Janeiro, ABNT. 2016. 33 p.
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT NBR 12.648. **Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com algas (Chlorophyceae)**. Rio de Janeiro, ABNT. 2011. 33 p.
- BARRY, M.; MEEHAN, B. The acute and chronic toxicity of lanthanum to *Daphnia carinata*. **Chemosphere**, v. 41, p. 1669-1674, 2000.
- COSTA, C.R.; OLIVI, P.; BOTTA, C.M.R.; ESPINDOLA, E.L.G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Quím. Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.
- GONZALEZ, V.; VIGNATI, D.; LEYVAL, C.; GIAMBERINI, L. Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: are they a uniform group beyond chemistry? **Environ. Intern.**, v. 71, p.148–157, 2014.
- GONZALEZ, V.; VIGNATI, D.; PONS, M-N.; MONTARGES-PELLETIER, E.; BOJIC, C.; GIAMBERINI, L. Lanthanide ecotoxicity: first attempt to measure environmental risk for aquatic organisms. **Environ. Poll.**, v. 199, p. 139-147, 2015.
- MARTINS, T.S.; ISOLANI, P.C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Quím. Nova**, v. 28, n.1, São Paulo, Jan./Feb. 2005.
- SCOPE - Scientific Committee on Problems of the Environment.-**Report 12: Principles of Ecotoxicology**. 1978. Edited by G.C. Butler, published on behalf of the Scientific Committee on Problems of the Environment (SCOPE) of the International Council of Scientific Unions (ICSU) by John Wiley e Sons. Chichester, New York, Brisbane, Toronto.
- SOUSA FILHO, P.C.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas **Quím. Nova**, v.37, n.4, São Paulo, 2014.

IMPORTÂNCIA DO SUPORTE TECNOLÓGICO EMPRÁTICAS DE CONSERVAÇÃO E RESTAURAÇÃO DO MOSTEIRO DE SÃO BENTO

IMPORTANCE OF TECHNOLOGICAL SUPPORT IN CONSERVATION AND RESTORATION PRACTICES OF MONASTERY OF ST. BENEDICT

Daniel Silva Barbutti

Aluno de Graduação em Química Industrial, 12º período, UFRJ

Período de Estágio: Agosto de 2016 a Julho de 2017

dbarbutti@cetem.gov.br

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

Orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.

rcarlos@cetem.gov.br

RESUMO

Neste estudo foram avaliados os procedimentos e técnicas de conservação e restauração executados durante a restauração da fachada posterior do Mosteiro de São Bento, na cidade do Rio de Janeiro. Os objetos de estudo foram os balcões presentes na mesma, construídos em gnaissleptinítico, que sofreram limpeza com emplastro, consolidação e proteção com produto hidrorrepelente. Para tal, foram realizadas análises de caracterização por fluorescência (FRX) e difração de raios-X (DRX), análise química das sujidades, determinação de cor e brilho, porosidade aparente, absorção de água e avaliação geral dos produtos utilizados no processo. Os resultados apontam a presença de gipsita nos balcões, que pode estar associada a alteração devido a poluição atmosférica; nenhuma alteração relevante de cor foi observada durante o tratamento, embora tenha ocorrido um leve acréscimo de brilho. A porosidade aparente e a absorção de água foram reduzidas significativamente após consolidação e proteção, demonstrando resultados promissores no tratamento. O suporte tecnológico em técnicas de conservação e restauração se revelam importantes para que sejam minimizadas as chances de realizar procedimentos inadequados ou irreversíveis em patrimônios históricos como um todo.

Palavras chave: Conservação e Restauração, Mosteiro de São Bento, Silano.

ABSTRACT

In this study, the procedures and techniques of conservation and restoration executed during the restoration of the posterior façade of the São Bento Monastery in the city of Rio de Janeiro were evaluated. The objects of the study were the presented balconies, built in leptynitegneisse, which were cleaned with plaster, consolidated and protected with a hydrophobic coating. For that, characterization analyses by X-ray fluorescence (XRF) and diffraction (XRD), washing water chemical analyses, colorimetric evaluation, apparent porosity, water absorption and evaluation of the used products on the process were made. The results demonstrated presence of gypsum in the balconies, suggesting alterations from the atmospheric pollution. No relevant color alteration was observed during the treatment, but a slight increase in the brightness was noted. The apparent porosity and water absorption were drastically reduced after consolidation and protection, suggesting satisfactory results from the treatment. The technological support for Conservation and Restoration techniques proved being important in order to reduce the chances of performing inadequate and/or irreversible procedures in cultural heritage as a whole.

Keywords: Conservation and Restoration, Monastery of St. Benedict, Silane.

1. INTRODUÇÃO

A preservação, conservação e restauração de monumentos ocorrem constantemente ao redor do mundo. No entanto, a falta de suporte tecnológico pode levar a utilização de técnicas inadequadas, alterando de forma drástica o patrimônio histórico, algumas vezes de forma irreversível. Atualmente, caracterizações e estudos prévios são executados para minimizar tais danos, inclusive com ensaios portáteis e não-destrutivos, com equipamentos de Infravermelho, fluorescência de Raios-X (FRX), difração de Raios-X (DRX) (Cuevas e Gravie, 2011), espectroscopia Raman (Gázquez, 2017), determinação de velocidade ultrassônica (Pinto e Delgado-Rodrigues, 1994), entre outros.

O Mosteiro de São Bento foi um marco para a cidade do Rio de Janeiro. Em meados de 1590, monges beneditinos vindos do Mosteiro de São Bento de Salvador receberam a doação de um terreno no Centro do Rio de Janeiro que incluía o atual Morro de São Bento. O gnaisse leptinítico, rocha ornamental utilizada nas molduras das janelas e balcões, foram extraídos do antigo Morro da Viúva, atual bairro do Flamengo (Almeida, 2012).

A localização do Mosteiro é primordial para o estudo de suas alterações: sua proximidade à Baía de Guanabara e ao Viaduto da Perimetral (demolido em 2014) o torna suscetível a diversos agentes de intemperismo como névoa salina, poluição atmosférica e precipitação ácida. Sua fachada posterior apresenta diversas patologias tais como crosta negra, deslocamento, fissuras, fraturas e colonização biológica, além de reparos inadequados.

2. OBJETIVOS

Avaliar a importância do suporte tecnológico em práticas de conservação e restauração de patrimônios históricos minerais, utilizando como estudo de caso a fachada posterior do Mosteiro de São Bento, abrangendo a análise das patologias e dos produtos utilizados nas etapas de limpeza, consolidação e proteção da mesma.

3. METODOLOGIA

3.1. Amostragem da Fachada

Os ensaios foram realizados com a permissão do IPHAN em fragmentos de rochas recolhidos da parte inferior de cada balcão (Figura 1), que se apresentavam fragilizados e poderiam facilmente ser removidos, sendo armazenados em potes de polipropileno (PP) estéreis. Além disso, alguns blocos de rochas localizados no jardim do Mosteiro foram avaliados, estes considerados a título comparativo como “rochas sãs” por não apresentarem danos visuais.

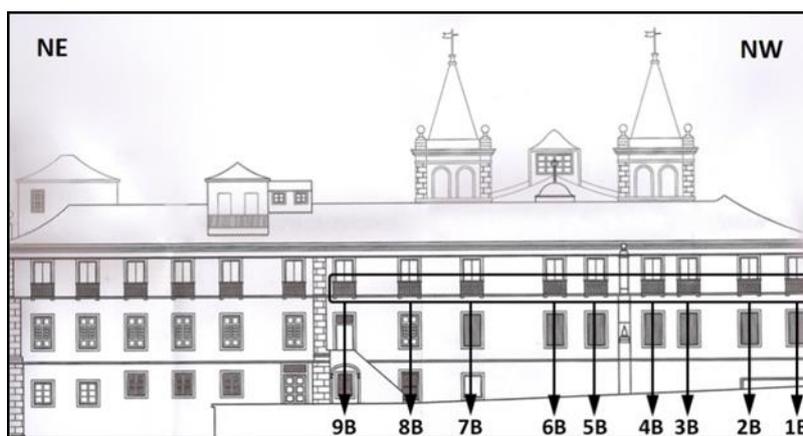


Figura 1: Esquema simplificado da fachada posterior.

3.2. Caracterização Química e Mineralógica

As amostras foram caracterizadas a partir de difração de raios-X (DRX) e fluorescência de raios-X (FRX) pela Coordenação de Análises Mineraias (COAMI) do CETEM.

3.3. Coleta de Água de Lavagem

As superfícies dos balcões foram lavadas com água deionizada e esfregadas com escova de cerdas macias, sendo as águas então armazenadas em potes de PP estéreis para posterior avaliação por absorção atômica de chamas e cromatografia iônica. Algumas superfícies tiveram suas crostas negras avaliadas para posterior comparação.

3.4. Determinação de Porosidade Aparente e Absorção de Água

Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ABNT/NBR 15.845:2010(2), a fim de se determinar a porosidade aparente e absorção de água antes e após aplicação dos agentes de proteção tanto nas rochas sãs quanto nos fragmentos de balcões.

3.5. Determinação de Cor e Brilho

A avaliação colorimétrica foi realizada em todas as amostras antes e após aplicação de consolidantes e hidrofugante com um espectrofotômetro portátil da marca BYK, modelo *spectro-guidesphere gloss*. Por meio de iluminação circunferencial, ele garante precisão e repetibilidade na identificação do brilho da superfície e cores no espaço de cor Lab.

3.6. Avaliação dos Agentes de Limpeza, Consolidação e Proteção

A etapa de limpeza foi realizada por meio de aplicação de emplastro (mistura de bicarbonato de sódio, bicarbonato de amônio e EDTA em meio de carboximetilcelulose - CMC); a consolidação foi realizada com silicatos de potássio 10% v/v e etila (concentração comercial de 28%); por fim, a proteção foi dada por um hidrofugante contendo mistura de silano e siloxano à base de água. As duas últimas etapas foram realizadas com duas demãos e em intervalos de acordo com cada fabricante.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização Química e Mineralógica

Os resultados de DRX e FRX comprovaram a existência de minerais e elementos com teores típicos de gnaisses. Nessas análises foi também identificada a presença de gipsita, mineral frequentemente associado à alteração dos gnaisses da fachada (Delgado-Rodrigues, 1996).

4.2. Água de Lavagem

As análises químicas resultantes das águas de lavagem indicaram uma elevada presença de cálcio (22,1 a 178,1 mg.L⁻¹), sulfato (6,0 a 998,3 mg.L⁻¹), sódio (3,8 a 92,9 mg.L⁻¹) e cloreto (5,2 a 122,0 mg.L⁻¹), os dois últimos em menor concentração. Com relação às crostas negras, foram obtidos altos valores para sulfeto (entre 40,4 e 76,9 mg.L⁻¹) e cálcio (12,2 a 35,8mg.L⁻¹). Teores elevados de cloreto e sódio podem estar diretamente relacionados ao *spray* salino proveniente da Baía de Guanabara, enquanto o antigo Viaduto da Perimetral pode ter sido o principal responsável pelo acúmulo de enxofre. Mello (2001) corrobora tais suspeitas, expondo a presença de sódio e cloreto em águas de chuva coletadas na costa do Rio de Janeiro, enquanto cálcio e sulfato são derivados primariamente de outras fontes (como a queima de combustíveis fósseis ou presença de cálcio em argamassas da própria edificação). Infere-se, inclusive, que o dióxido de enxofre proveniente de emissões antrópicas possa contribuir com mais de 85% do enxofre existente em sulfatos da análise realizada pelo autor supracitado.

4.3. Determinação de Porosidade Aparente e Absorção de Água

As amostras sãs apresentaram valores para porosidade de 0,37% a 0,74% e absorção de água entre 0,14% e 0,39%, estando de acordo com Frazão e Farjallat (1995), que recomendam porosidade inferior a 1% e absorção de água inferior a 0,4% para rochas silicáticas sãs. No entanto, os valores para as amostras dos balcões se distanciam expressivamente dos mencionados. A Figura 2 apresenta um resumo dos valores obtidos, onde é possível perceber a redução drástica da porosidade e da absorção de água tanto após a aplicação dos consolidantes quanto após a aplicação do hidrofugante, que os reduziu ainda mais.

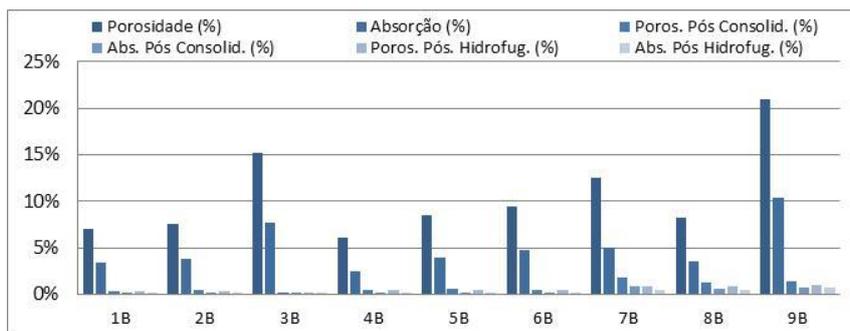


Figura 2: Porosidade e absorção de água das amostras de balcões.

4.4. Determinação de Cor e Brilho

Os valores de cor dos balcões foram semelhantes aos das rochas sãs, com variações virtualmente imperceptíveis a olho nu e reduções apenas na luminosidade (L^*) - mais escuros devido à alteração dos balcões, mas que foram contemplados nos cálculos de desvio padrão presentes na Tabela 1. A consolidação e proteção não alteraram as cores da amostra tratada, entretanto nota-se um sutil acréscimo no brilho total de sua superfície.

Tabela 1: Cor e brilho da rocha sã, balcões e fragmento antes e após tratamento.

Amostras Pontuais	Estatística Balcões 1B - 9B								
	L^*	a^*	b^*	G		L^*	a^*	b^*	G
Rocha Sã 01	58,6	3,2	12,7	0,1	Média	51,1	2,8	12,1	0,2
Fragmento Balcão 4B	58,8	3,5	12,8	0,1	Mediana	50,8	2,9	12,9	0,1
Fragm. Balcão 4B Consolid. + Hidrof.	58,8	4,0	13,4	2,0	D. Padrão	7,9	0,4	2,6	0,2

4.5. Avaliação das Etapas de Limpeza, Consolidação e Restauração

Com o cenário descrito anteriormente, os balcões encontravam-se altamente prejudicados. Por isso, a limpeza das superfícies foi realizada por meio da aplicação de emplastro. Esta técnica, entretanto, apresenta vantagens e desvantagens em seu uso. A remoção das impurezas presentes na superfície é expressiva, mas agressiva à pedra. Os gases gerados pelas reações penetram na mesma e empurram as impurezas de dentro para fora. Pode haver, também, formação de sais de cálcio oriundos de reações entre a matriz rochosa e as substâncias do emplastro, reduzindo sua massa e coesão. Por isso, alguns conservadores-restauradores defendem a permanência de crostas negras como uma forma natural de proteção da pedra, que passa a não sofrer mais alteração em sua presença. De todo modo, a limpeza se tornou necessária não apenas pela fragilidade e pelo acesso constante aos balcões, mas para que houvesse uma superfície adequada para realizar a etapa de consolidação.

Na etapa de consolidação, a função do silicato de potássio é disponibilizar mais íons silicato de modo a facilitar a interação entre o substrato rochoso e a ancoragem do consolidante na superfície, enquanto o silicato de etila, além de garantir a ancoragem adequada, reforça a coesão por meio de suas cadeias carbônicas na estrutura formada após a cura. No entanto, os íons potássio liberados no processo podem eventualmente causar danos internos à pedra por adentrar em seus interstícios ou promoverem eflorescências, e por isso seu uso deve ser controlado para que seja utilizada a menor quantidade possível (no caso, a solução foi diluída a 10% utilizando água como solvente). A aplicação garantiu um reforço à estrutura dos balcões que era indispensável devido às suas condições iniciais.

Com a recente remoção da Perimetral em 2014, a poluição atmosférica local foi reduzida, embora não tenha sido totalmente neutralizada, ainda ocorrendo à emissão de óxidos de nitrogênio e enxofre por veículos ao redor do Mosteiro. Contudo, devido a esta significativa

modificação urbanística, o *spray* salino proveniente da Baía de Guanabara tornou-se o principal agente intempérico atuante, potencializado pela alta umidade relativa do ar na cidade do Rio de Janeiro, com valores entre 60% e 80% de acordo com a Estação Convencional 83743 do Instituto Nacional de Meteorologia período de janeiro de 2010 a abril de 2017. A umidade, assim como intemperismos associados a sais solúveis, tais como subflorescências e eflorescências, são exemplos de agentes de alta agressividade a monumentos e construções em geral (Rodríguez-Navarro, 1999). Dessa forma, a proteção da superfície mineral mediante aplicação de hidrofugante se fez necessária, controlando a entrada de sais em seus poros. O hidrofugante, baseado em silano-siloxano e disperso em água, apresenta uma estrutura similar à da rocha (por ser silicática) facilitando sua ancoragem (Figura 3). Após a etapa de cura, a película polimérica formada apresenta a característica de hidrorrepelência, sem necessariamente impedir a rocha de trocar vapor com a atmosfera, o que poderia causar danos internos a ela mediante expansão e contração da água em seu interior.

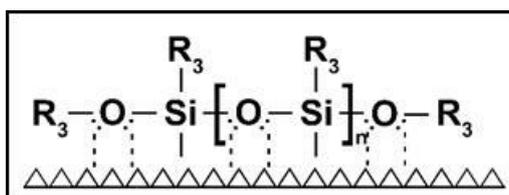


Figura 3: Esquema simplificado da interação entre superfície mineral e hidrofugante.

5. CONCLUSÕES

Por meio deste estudo, percebe-se a importância do suporte tecnológico à conservação e restauração de monumentos, pétreos ou não. A multidisciplinaridade em políticas de salvaguarda precisam ser priorizadas a fim de se iniciar discussões acerca de tomadas de decisão que possam ser irreversíveis durante as etapas de preservação, conservação e restauração. A tecnologia pode, portanto, ser de grande importância na manutenção da história e da cultura de uma civilização e, por consequência, da humanidade.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CETEM pela infraestrutura, aos colaboradores do LACON e CIEE pelo apoio financeiro.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, S., PORTO JR. Cantarias e pedreiras históricas do Rio de Janeiro: instrumentos potenciais de divulgação das Ciências Geológicas. **Terra e Didática**, v. 8, 2012. p. 3-23.
- CUEVAS, A. M. E GRAVIE, H. P., Portable energy dispersive X-ray fluorescence and X-ray diffraction and radiography system for archaeometry. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A**, Volume 633, Ed. 1, 2011.p. 72–78.
- DELGADO-RODRIGUES, J. Conservation of granitic rocks with application to the megalithic monuments. **Proceedings of the EC workshop Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monumentos**. Santiago de Compostela. 1994. p. 161–242.
- FRAZÃO, E. B.; FARJALLAT, J. E. S. Seleção de pedras para revestimento e propriedades requeridas. **Rev. Rochas de Qualidade**. nº 124:8p. 1995. São Paulo.
- GÁZQUEZ, F.; RULL, A. SANZ-ARRANZ, J. MEDINA, J. M. CALAFORRA, C. DE LAS HERAS, J. A. LASHERAS; In situ Raman characterization of minerals and degradation processes in a variety of cultural and geological heritage sites. **Spectrochimica Acta Part A**, Volume 172, 2017.p. 48–57.
- MELLO, W. Z. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Pollution**, v.114. UFF, RJ, 2001, p. 235-242.
- RODRIGUEZ-NAVARRO, C., DOEHNE, Eric. Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. **Earth Surf.Process.Landforms**, v. 24, 1999, p. 191-209.

AValiação DO TAMANHO DE BOLHAS E *HOLD UP* DA COLUNA DE FLOTAÇÃO DE 3" DO CETEM

EVALUATION OF BUBBLE SIZE AND HOLD UP OF CETEM'S 3" FLOTATION COLUMN

Estevão Gomes da Cruz Barreto

Aluno de Graduação da Engenharia Química, 6º período,
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)
Período PIBIC/CETEM: outubro de 2016 a julho de 2017
ebarreto@cetem.gov.br

Renata Nigri de Almeida

Orientadora, Engenheira Química,
rnigri@cetem.gov.br

Hudson Jean Bianquini Couto

Orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.,
hcouto@cetem.gov.br

RESUMO

O tamanho de bolhas e o *hold up* do ar são duas das variáveis mais importantes no processo de flotação em coluna, podendo ser controladas por meio de outras variáveis do processo. Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo avaliar como a velocidade superficial de ar e a concentração de espumante Flotanol D14 podem influenciar ambas as variáveis. As imagens das bolhas em diferentes ensaios foram obtidas utilizando o equipamento *Anglo Platinum Bubble Sizer* (APBS), sendo posteriormente analisadas utilizando dois softwares distintos: o *Bubble Sizer*, *software* oficial do APBS, e o *ImageJ*, *software* livre de análise de imagens. As medidas de *hold up* foram calculadas por meio de valores de diferença de pressão entre dois pontos da coluna de flotação, medidos por dois transmissores de pressão acoplados a esta. A concentração crítica de coalescência (CCC) foi alcançada na concentração de 7 mg/L de Flotanol D14, gerando, para concentrações acima da CCC, bolhas com diâmetro médio de 0,78 mm e 0,99 mm, de acordo com os dados obtidos respectivamente pelo *Bubble Sizer* e pelo *ImageJ*. O *hold up* apresentou uma tendência de aumento linear com o aumento da velocidade superficial do ar. O *software ImageJ* foi considerado mais confiável para análises de tamanho de bolhas, em função do controle das etapas de processamento, a exemplo de filtros de forma e tamanho das bolhas.

Palavras chave: tamanho de bolhas, *hold up*, flotação, flotação em coluna.

ABSTRACT

The bubble size and the gas *hold up* are two of the most important variables in the floatation column process and they can be controlled by others process variables. Therefore, the aim of the present paper is to evaluate how the superficial gas velocity and the concentration of the Flotanol D14 frother can influence both of the variables. The images of the bubbles in different tests were obtained using the equipment *Anglo Platinum Bubble Sizer* (APBS), so that they could be later analyzed by two different software: the *Bubble Sizer*, the official APBS software, and the *ImageJ*, an open-source software for image analysis. The measurements of the *hold up* were calculated using the pressure difference values between two points of the column, measured by two embedded pressure transmitters. The critical coalescence concentration (CCC) was achieved with 7 mg/L of Flotanol D14, resulting, in concentrations above CCC's, in bubbles with an average diameter of 0,78 mm and 0,99 mm, according to the data obtained by *Bubble Sizer* and *ImageJ*, respectively. The *hold up* presented a tendency for linear increase with the increase of the superficial gas velocity. The software *ImageJ* was considered more reliable because of its control of the processing steps, such as filters of shape and size.

Keywords: bubble size, *hold up*, flotation, column flotation.

1. INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios enfrentados atualmente pelas indústrias ligadas ao processamento de minério, diz respeito à recuperação de minerais finos, pois uma parte significativa destas partículas, que possuem valor econômico agregado, acaba sendo rejeitada durante os processos de flotação convencionais (Rubio *et al.*, 2002, Sivamohan, 1990). Esta rejeição indesejada pode ser extremamente influenciada por algumas variáveis ligadas a coluna de flotação, das quais podemos citar o *hold up* do ar (fração volumétrica de ar na coluna) e o tamanho de bolhas, que influenciam diretamente na coleta e transporte das partículas (Alquino *et al.*, 2010). Alguns estudos demonstram que um aumento na concentração de espumante, acarreta em uma diminuição do tamanho de bolhas, diminuindo assim os efeitos de coalescência; porém esta tendência só é observada até certa concentração, denominada concentração crítica de coalescência (CCC), a partir da qual o diâmetro médio de bolhas passa a ser constante (Cho e Laskowski, 2002; Grau *et al.*, 2005).

Desta forma, é possível perceber o quão importante é, para o processo de flotação em coluna, um maior entendimento sobre como o *hold up* do ar e a distribuição de tamanho de bolhas (DTB) são influenciados por outras variáveis ajustáveis do processo, como vazão de ar e concentração de espumante.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo verificar a influência da concentração de espumante e da vazão de ar sobre a DTB e o *hold up* do ar, além de sugerir um método de análise de imagens de tamanho de bolhas, geradas em uma coluna de flotação.

3. METODOLOGIA

3.1. Reagentes

Foi utilizado como agente espumante o Flotanol D14, um polipropileno glicol metiléter fabricado pela *Clariant*. Os ensaios foram realizados utilizando as seguintes concentrações do reagente, em mg/L: 0,0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0 e 50,0.

3.2. Coluna de Flotação

Os experimentos foram realizados em uma coluna de flotação de bancada, com 3" (7,6 cm) de diâmetro interno e altura de 159 cm, fabricada em PVC transparente pela *Eriez Minerals Flotation Grup* (Canadá); que funciona acoplada a um conjunto de bombas peristálticas e um sistema de controle de nível, vazão de ar e de água de lavagem.

3.3. Obtenção de Imagens

O equipamento *Anglo Platinum Bubble Sizer* (APBS), fabricado pela *Stone Three* (África do Sul), foi utilizado para a captura de imagens das bolhas. Este é formado por um reservatório graduado, posicionado em sua parte superior e fabricado em acrílico; uma câmara de visualização, formada por uma janela de vidro, com inclinação característica, visando o melhor espalhamento das bolhas em uma única camada, diminuindo assim os efeitos de sobreposição de bolhas; e um compartimento de instalação da câmera fotográfica e da fonte de luz LED.

Com o objetivo de realizar a junção entre o APBS e a coluna de flotação, foi instalado, junto a câmara de visualização, um tubo vertical de 2,5 cm de diâmetro e 20,0 cm de comprimento, seguido por um tubo amostrador de 2,0 cm de diâmetro e 20,0 cm de comprimento, com angulação de 45° em relação a coluna de flotação, pelo qual as bolhas ascendem. Uma câmera digital Canon, modelo PowerShot S95, foi utilizada para captura das imagens das bolhas geradas no processo. Para cada ensaio, identificado por uma determinada concentração de espumante e uma determinada vazão de ar, foram obtidas no mínimo quinze imagens distintas.

3.4. Análise de Imagens

Três imagens de cada um dos ensaios foram escolhidas para serem analisadas e processadas por meio de dois *softwares* distintos: o primeiro a ser empregado foi o *Bubble Sizer*, *software* oficial do ABPS, que possui algoritmos desconhecidos no processamento das imagens; o segundo programa utilizado foi o *ImageJ*, *software* livre de análise de imagens, que pode ser obtido gratuitamente na internet.

Como o *ImageJ* possui uma grande gama de recursos, que podem ser utilizados individualmente e em conjunto, foram realizados testes estatísticos com o intuito de definir um procedimento padrão, referente às etapas utilizadas no processamento das imagens, que fosse capaz de obter o maior número de bolhas características do sistema. Sendo assim, as principais ferramentas utilizadas durante o processamento das imagens foram: conversão para 8-bits; *threshold* (linearização); *fill holes* (preenchimento das bolhas demarcadas); *watershed* (segmentação); e *analyze particles* (identificação e análise das bolhas).

3.5. Hold Up do Ar

O *hold up* do ar (ε_g) foi medido utilizando dois transmissores de pressão, instalados diretamente na coluna de flotação, em alturas distintas. Por meio da diferença de pressão, medida pelos transmissores, foi possível aplicar a Equação 1 no cálculo desta variável, onde ΔP é a diferença de pressão, medida em kPa, ρ_{sl} é a densidade da polpa, em g/cm^3 , L é a diferença de altura entre os transmissores, em m, e g é a aceleração da gravidade local, em m/s^2 . Além das variáveis já apresentadas neste trabalho, se faz necessário definir outras duas, para um melhor entendimento sobre os resultados obtidos: a primeira é a velocidade superficial de ar (J_g), definida como o quociente entre a vazão de ar (Q_g) nas CNTP e a área da seção transversal da coluna (A_c); e a segunda é o diâmetro médio de Sauter ($D_{3,2}$), definido como diâmetro médio volume-superfície, calculado pela Equação 2, onde d_{bi} é o diâmetro de bolha, em uma faixa de tamanho i , e n é o número de bolhas dentro desta respectiva faixa.

$$\varepsilon_g = 1 - \frac{\Delta P}{\rho_{sl} g L} \quad [1]$$

$$D_{3,2} = \frac{\sum n_i \cdot d_{bi}^3}{\sum n_i \cdot d_{bi}^2} \quad [2]$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta dois histogramas da DTB, com dados obtidos separadamente por ambos os *softwares* de análise, referente aos ensaios com concentrações de 5, 10 e 50 mg/L de Flotanol D14 e velocidade superficial do ar de 0,5 cm/s. Os histogramas mostram que o *software Bubble Sizer* (APBS) apresenta uma tendência a processar bolhas com faixas de tamanho menores que as processadas pelo *ImageJ*, o que não necessariamente significa uma melhor qualidade dos resultados obtidos. Por se tratar de um *software* livre, as ferramentas utilizadas no *ImageJ* podem ser adequadas para obterem como resultado apenas bolhas características do processo, o que não pode ser plenamente assegurado utilizando o *Bubble Sizer*, por possuir algoritmo fechado.

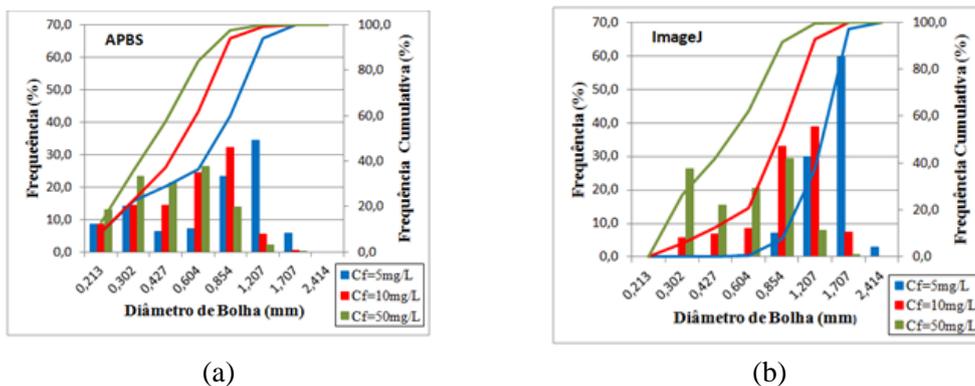


Figura 1: Histogramas da DTB dos ensaios com C_f de 5, 10 e 50 mg/L e J_g de 0,5 cm/s. (a) *Software Bubble Sizer*. (b) *Software ImageJ*.

Na Figura 2(a) é possível observar a influência da concentração do espumante sobre o diâmetro médio de Sauter, com velocidade superficial de ar constante a 0,5 cm/s e a Figura 2(b) apresenta a relação entre o *hold up* do ar e a velocidade superficial de ar, para diferentes concentrações do espumante Flotanol D14.

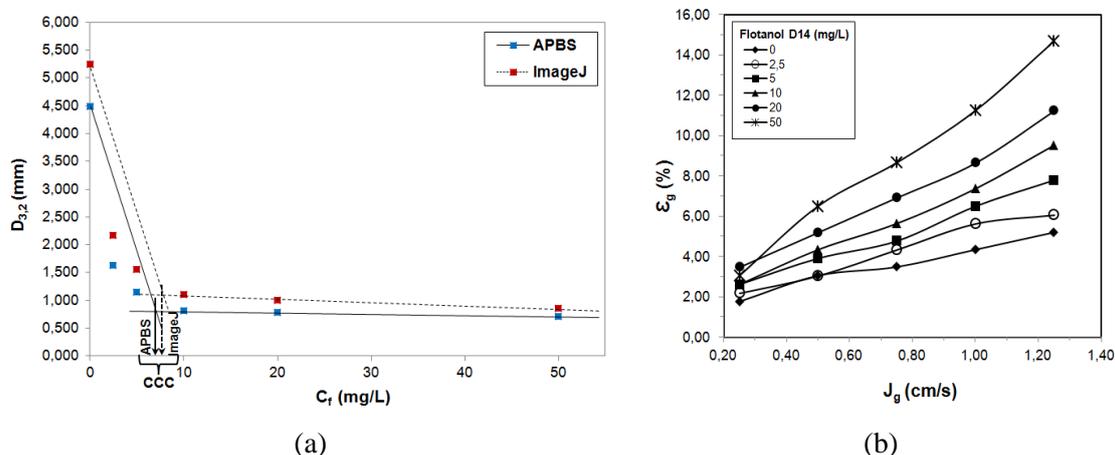


Figura 2: (a) Diâmetro médio de Sauter em função da concentração de espumante. (b) Curvas de *hold up* por J_g para diferentes concentrações de espumante.

Observando a Figura 2(a), é possível perceber que os resultados obtidos por ambos os *softwares* estão coerentes com trabalhos encontrados na literatura (Cho e Laskowski, 2002; Grau *et al.*, 2005), apresentando uma diminuição do tamanho das bolhas com o aumento da concentração de espumante, até a CCC, a partir da qual o aumento da concentração passa a não influenciar mais significativamente no tamanho das bolhas. A CCC para o Flotanol D14 é obtida na concentração de 7 mg/L, quando a J_g é de 0,5 cm/s, gerando assim bolhas com tamanho médio de aproximadamente 0,78 mm, para o *Bubble Sizer*, e 0,99 mm, para o *ImageJ*, reafirmando a tendência que o primeiro *software* possui de processar bolhas com faixas de tamanho menores.

Na Figura 2(b), para todas as concentrações analisadas, foi possível observar que o *hold up* do ar cresce de forma majoritariamente linear com o aumento da velocidade superficial do ar, devido ao aumento do número de bolhas, assumindo valores ainda maiores com o aumento da concentração de espumante, conforme citado por Finch e Dobby (1990).

5. CONCLUSÕES

O aumento da concentração de Flotanol D14 levou à diminuições significativas no tamanho médio das bolhas, até a concentração de 7 mg/L (CCC), a partir da qual o tamanho das bolhas passa a ser aproximadamente constante, assumindo o diâmetro médio de 0,78 mm e 0,99 mm, de acordo, respectivamente, com os dados gerados pelos softwares *Bubble Sizer* e *ImageJ*. O *hold up* do ar apresentou tendência a aumentar de forma linear com o aumento da velocidade superficial do ar e a assumir valores mais elevados com o aumento da concentração. O diâmetro médio de Sauter gerado por ambos os softwares foram relativamente próximos, atestando a confiabilidade do método de medida; porém, o *Bubble Sizer* apresentou tendência a processar bolhas com faixas de tamanho menores, que podem não se tratar de bolhas características do processo, demonstrando a maior confiabilidade dos dados gerados pelo *ImageJ*, por se tratar de um software livre, em que se tem domínio sobre o processamento de imagem.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e ao CETEM pela infraestrutura.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AQUINO, J. A., OLIVEIRA, M. L. M., FERNANDES, M. D. Flotação em coluna. In: LUZ, A.B., SAMPAIO, J.A., FRANÇA, S.C.A. (Eds) Tratamento de Minérios. 5 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, 2010. p 515-556.
- CHO, Y. S.; LASKOWSKI, J.S. Effect of flotation frothers on bubble size and foam stability. **International Journal of Mineral Processing**, v. 64, p 69-80, 2002.
- FINCH, J. A., DOBBY, G. S. **Column Flotation**. 1 ed. Pergamon Press, Great Britain. 1990.
- GRAU, R. A., LASKOWSKI, J. S., HEISKANEN, K. Effect of frothers on bubble size. **International Journal of Mineral Processing**, v. 76, p. 225-233, 2005.
- RUBIO, J., SOUZA, M. L., SMITH, R. W., Overview of flotation as a wastewater treatment technique. **Minerals Engineering**, v.15, p. 139–155, 2002.
- SIVAMOHAN, R., The problem of recovering very fine particles in mineral processing – a review, **International Journal of Mineral Processing**, v. 28, p. 247-288, 1990.

AVALIAÇÃO ECOTOXICOLÓGICA DE REJEITOS DE MINERAÇÃO DE OURO COM BASE EM BIOENSAIOS COM OLIGOQUETAS EDÁFICOS
ECOTOXICOLOGICAL EVALUATION OF GOLD MINING WASTES IN BASED ON BIOASSAYS WITH ERTHWORMS

Fabiano Augusto Costa Mafra Passos

Aluno de Graduação da Química Industrial, 10º período, UFRJ

Período PIBIC/CETEM: Agosto de 2016 a Julho de 2017

passosfabiano_vl@hotmail.com

Zuleica Carmen Castilhos

Orientadora, Geoquímica Ambiental, D.Sc.

zcastilhos@cetem.gov.br

Ricardo Gonçalves Cesar

Orientador, Geoquímica Ambiental, D.Sc.

ricardogc.geo@gmail.com

Fernanda Arruda Nogueira

Orientadora, Química, D.Sc.

fnogueira@iq.ufrj.br

RESUMO

Resíduos de flotação e de cianetação oriundos do beneficiamento de ouro são frequentemente armazenados em barragens e contam com elevada concentração de metais tóxicos. Este trabalho propõe a avaliação ecotoxicológica destes rejeitos em cenário de disposição em Latossolo, com base em bioensaios agudos e de fuga com oligoquetas edáficas (*Eisenia andrei*). O bioensaio foi realizado conforme protocolo padrão (ISO). Os metais foram determinados por ICP-OES. Foram testadas: (i) uma amostra de fração sólida do rejeito de flotação (FSF); (ii) uma amostra da fração sólida do rejeito de cianetação (FSC); e (iii) uma amostra da fração líquida do resíduo sólido de cianetação (FLC). Os resultados indicam alta toxicidade da FSC em cenário de disposição terrestre, com morte e perda significativa de biomassa dos animais a partir da dosagem de 15%. Por outro lado, a toxicidade da FSC foi baixa, mesmo para efeitos subletais (fuga ou evitamento). Os teores de metais e As na FLC indicam teores de Cu, As, Al e Fe acima daqueles preconizados pelo CONAMA 357/2005. Contudo, o bioensaio agudo revelou ausência de efeitos letais significativos para testes com o Latossolo umedecido somente com a FLC, sugerindo baixa toxicidade.

Palavras chave: minhocas, Latossolo, ecotoxicidade, bioensaios.

ABSTRACT

Flotation and cyanidation wastes from gold processing are often stored into dams and have high concentrations of toxic metals. This work proposes the ecotoxicological evaluation of these wastes in scenario of disposal in Ferralsols, using acute and avoidance bioassays with earthworms (*Eisenia andrei*). The bioassay was performed according to standard protocol (ISO). Metal contents were determined by ICP-OES. The following samples were tested: (i) solid fraction of the flotation waste (FSF); (ii) solid fraction of the cyanidation waste (FSC); and (iii) liquid fraction of the cyanidation waste (FLC). The results showed high toxicity in mixtures of soil with FSC, with significant mortality and biomass loss up to 15% dosage applied onto soil. On the other hand, the toxicity of the FSC was low, even when evaluating sublethal effects (avoidance responses). The contents of As, Cu, Fe and Al in the FLC were higher than the limits defined by CONAMA 357/2005. However, the acute bioassays revealed the absence of significant mortality when this waste was added to soil.

Keywords: earthworms, ferralsol, ecotoxicity, bioassays.

1. INTRODUÇÃO

O beneficiamento do minério de ouro envolve etapas de separação físico-química e química. Nas etapas de flotação e de cianetação são adicionados reagentes orgânicos e sais de cianeto, que promovem a concentração de metais pesados, descartados como rejeito de processo. Esses contaminantes, uma vez liberados ao ambiente, podem causar efeitos nocivos à saúde de ecossistemas de solo. Estes resíduos contêm altos teores de metais pesados e de compostos a base de cianeto, capazes de causar danos à saúde do ecossistema. Portanto, avaliações prognósticas acerca do risco ecológico associado ao rompimento acidental de barragens contendo esses rejeitos são de suma relevância à definição de planos de ação, monitoramento e mitigação de impactos ambientais.

Estudos prévios com a fração sólida de resíduos de flotação e cianetação coletados em barragens indicaram a ocorrência de efeitos tóxicos agudos do resíduo de cianetação para minhocas da espécie *Eiseniaandrei* (Passos *et al.*, 2016), tornando extremamente importante à execução de estudos de detalhamento da ecotoxicidade. Para o resíduo de flotação, Passo *et al.*, (2016) indicaram baixa toxicidade aguda para *E. andrei* em cenário de disposição em Latossolo, e sugerem a realização de testes complementares para a confirmação da baixa toxicidade.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho propõe a avaliação ecotoxicológica de resíduos de mineração de ouro oriundos dos processos de flotação e cianetação, com base em bioensaios agudos e de fuga com *Eiseniaandrei*.

3. METODOLOGIA

3.1. Amostras

Duas amostras de rejeito provenientes dos processos de beneficiamento da mineração de ouro, uma da flotação e outra da cianetação, foram encaminhadas para o estudo (as mesmas estudadas por Passos *et al.* 2017). A amostra de rejeito da cianetação foi homogeneizada por 30 min com 10 litros de água e coletados 6 litros para a preparação. A fração líquida foi separada da fração sólida por filtragem. As amostras de rejeito foram dispostas em bandejas de aço inoxidável e secas em estufa a 50°C. Após a secagem, foram desagregadas manualmente com o uso de um rolo liso, peneiradas em a2 mm, homogeneizadas em pilha cônica e prismática e quarteadas para obtenção de alíquotas. Portanto, para avaliação ecotoxicológica foram enviadas: (i) uma amostra de fração sólida do rejeito de flotação (FSF); (ii) uma amostra da fração sólida do rejeito de cianetação (FSC); e (iii) uma amostra da fração líquida do resíduo sólido de cianetação (FLC).

3.2. Bioensaio Agudo com Oligoquetas Edáficas (*Eiseniaandrei*)

A toxicidade aguda da FSF para *E. andrei* já foi avaliada por Passos *et al.*, (2017), os quais indicaram baixos níveis de mortalidade de animais mesmo para elevadas dosagens (50%) do resíduo em Latossolo. Portanto, para esses bioensaios, foram testadas somente a FSC e a FLC. O bioensaio foi baseado nos procedimentos descritos em ISO (1998), e consistiu na exposição de organismos adultos de peso semelhante (variando entre 250 e 600mg) a 500g de mistura de solo com resíduo, com umidade ajustada para 40-60% da capacidade máxima de retenção de água (CRA). Após 14 dias de exposição, sob temperatura ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) controlada e ciclos de luz-escurecimento (16h-8h), foram avaliadas a morte e a perda de biomassa dos organismos sobreviventes. A dose de resíduo capaz de causar a mortandade de 50% dos organismos foi obtida a partir da análise de PriProbit.

As dose de FSC aplicadas ao Latossolo (a classe de solo mais abundante no Brasil) foram baseadas nos resultados de Passos *et al.*, (2017), que indicaram ausência de mortalidade para doses $\geq 10\%$ e mortalidade de quase 100% dos organismos em 30%. Sendo assim, foram aplicadas as dosagens de 15 e 25%, visando o detalhamento da toxicidade aguda. No caso da fração líquida do resíduo, a umidade do Latossolo (previamente seco à temperatura ambiente) foi ajustada com o próprio rejeito, com base no intervalo de 40-60% da CRA (ISO, 1998).

3.3. Bioensaio de Fuga com Oligoquetas Edáficas (*Eiseniaandrei*)

O ensaio de fuga foi realizado utilizando caixas plástica de dimensões definidas (20cm de comprimento, 12cm de altura, e 5cm largura), divididas em duas seções de mesma área (ISO, 2008) com o auxílio de um divisor plástico. Uma seção é preenchida com o solo-teste (solo acrescido de resíduo) e a outra com solo não contaminado (Latosolo puro). Após a remoção deste divisor, dez (10) organismos adultos de peso semelhante são introduzidos na interface entre os solos. O teste foi executado com 5 réplicas, sob temperatura controlada ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) e foto-período de luz: escuridão (16:8h). Após 48 horas de exposição, foi verificado o número de animais no solo-controle e no solo-teste. Quando mais de 80% dos organismos evitam o solo-teste, considera-se que o solo possui “função de habitat limitada” (ISO, 2008).

3.4. Determinação de Metais Pesados

A determinação da concentração total de metais pesados foi realizada com base em solubilização ácida composta ($2\text{HF}:1\text{HClO}_4:1\text{HNO}_3$) e determinação em Espectrometria de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Determinação de Metais Pesados

A determinação de pH e de metais tóxicos na FLC (Tabela 1) revelou a ocorrência de não-conformidades em relação à legislação brasileira para qualidade de água doce (Classe 2) (CONAMA 357/2005). Neste sentido, vale destacar a concentração de Cu, Al, Fe e As se mostraram mais de 200 mil vezes, 40 vezes, nove vezes e mais de 30 vezes acima do proposto por CONAMA 357/2005, respectivamente. Dentre os referidos elementos, vale destacar o As, um metaloide de elevada toxicidade e cuja forma hexavalente é potencialmente carcinogênica. Outro aspecto importante é que a FSC é majoritariamente composta por assembleias minerais sulfeto-metálicas (Passos *et al.*, 2016), que funcionam como fonteslixiviantes de metais tóxicos para a FLC.

Tabela 2: Determinação de pH e das concentrações totais de metais na frações líquida do resíduo de cianetação (FLC).

Parâmetro	FLC	Parâmetro	FLC
pH	6,0	Pb (mg/L)	< 0,02
Al (mg/L)	4,40	As (mg/L)	0,34
Fe (mg/L)	2,20	Cr (mg/L)	< 1,0
Zn (mg/L)	0,014	Cd (mg/L)	< 1,0
Cu (mg/L)	183,0	Hg (mg/L)	< 0,010

As concentrações na FSC, descritas em Passos *et al.* (2016), foram ordens de grandeza maiores do que aquelas encontradas para a FLC. É importante salientar que as concentrações de metais encontradas na FSC estão muito acima dos valores estipulados pelo CONAMA 420/2012, para qualidade de solos.

4.2. Bioensaios com Oligoquetas Edáficas (*Eiseniaandrei*)

Os resultados referentes ao estudo de detalhamento da toxicidade aguda da FSC estão demonstrados na Figura 1, integrados aos dados compilados de Passos *et al.* (2016) para as dosagens de 10, 30 e 50%. Os resultados indicam um incremento da mortalidade e da perda de biomassa dos organismos com o aumento de dose de resíduo no solo, indicando alta toxicidade. A CL50 ficou estimada em 27,6% (os dados não permitiram estimar o intervalo de 95% de confiança). A partir da dosagem de 15%, a perda de biomassa e a mortalidade se mostraram significativas (Kruskall-Wallis, $p < 0,05$).

Apesar das relativas elevadas concentrações de As e Cu na FLC, o bioensaio agudo com o emprego deste rejeito líquido *in natura* (dose de 100%, isto é, solo umedecido somente com o rejeito) revelou a ausência de mortalidade e de variação significativa da biomassa corporal dos

organismos-teste, indicando baixa toxicidade aguda. Neste sentido, vale lembrar os solos tem a capacidade de atenuar a potencial tóxico e a biodisponibilidade de metais em solução. No caso do Latossolo utilizados neste trabalho, salienta-se que o mesmo é de mineralogia essencialmente caulinitica e apresenta abundância de oxi-hidróxidos de ferro e alumínio (Cesar *et al.*, 2014), fases minerais com capacidade de promover o sequestro geoquímico de metais.

O bioensaio de fuga com *E. andrei* em misturas de Latossolo com a FSF revelou a ausência de evitamento (*avoidance*) significativa, sendo a distribuição dos organismos aleatória, mesmo para maior dosagem aplicada (50%), sugerindo baixa toxicidade. Vale lembrar que Passos *et al.*, (2006) avaliaram a toxicidade aguda da FSF, e encontraram níveis insignificantes de mortalidade de *E. andrei*. O indicador fuga ou evitamento é, via de regra, mais sensível do que a morte (Cesar *et al.*, 2014) e, portanto, os resultados ratificam a baixa toxicidade da FSF em cenário de disposição terrestre. Neste momento, encontram-se em andamento os bioensaios de fuga com doses não letais da FSC e FLC, de modo a verificar a ocorrência potencial de efeitos subletais aos oligoquetas edáficos.

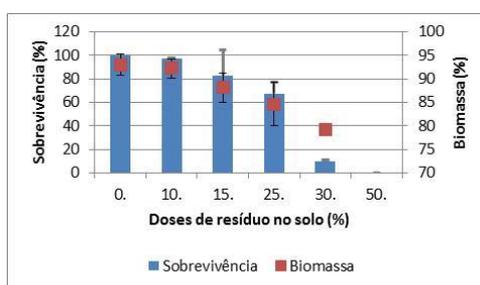


Figura 1: Sobrevivência e biomassa dos adultos de *Eisenia andrei* em bioensaio agudo em misturas de Latossolo com a fração sólida do resíduo de cianetação (FSC).

5. CONCLUSÕES

Os bioensaios mostram alta toxicidade para a FSC em cenário de disposição terrestre e, por outro lado, baixa toxicidade para a FLC. Ainda, o potencial tóxico da FSF foi baixa, mesmo quando considera-se efeitos subletais (fuga ou evitamento). Em trabalhos futuros, ensaios de lixiviação de metais e bioensaios com artrópodes edáficos serão realizados para uma avaliação mais ampla e consistente do risco ecotoxicológico.

6. AGRADECIMENTOS

O autor gostaria de agradecer ao CNPq pela bolsa, aos colegas do LECOTOX (IGEO-UFRJ) e aos orientadores pela parceria.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CESAR, R.; Natal-Da-Luz, T.; Sousa, J. P.; Colonese, J.; Bidone, E.; Castilhos, Z.; Egler, S.; Polivanov, H. Disposal of dredged sediments in tropical soils: ecotoxicological effects on earth worms. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, p. 1487-1497, 2013.
- ISO (International Organization for Standardization). Soil quality - Effects of pollutants on earthworms (*Eisenia fetida*) - Part 2: Determination of effects on reproduction. ISO 11268-2. Geneve, Switzerland, 1998.
- ISO (International Organization for Standardization). 2008. Avoidance Test for Testing the Quality of Soils and the Toxicity of Chemicals – Part 1: Test with Earthworms (*Eisenia foetida*). Geneva, ISO.
- PASSOS, F. A. M; Nogueira, F. A.; Castilhos, Z. C.; Cesar, R. G. Avaliação ecotoxicológica e teores de metais pesados associados à disposição terrestre de resíduos de mineração de ouro. **Anais da 7ª Semana de Integração Acadêmica da UFRJ, 2016.**

CARACTERIZAÇÃO DAS ARGAMASSAS DO JARDIM DAS PRINCESAS DO MUSEU NACIONAL DA QUINTA DA BOA VISTA, RJ

CHARACTERIZATION OF MORTARS FROM THE 'PRINCESSES GARDEN' OF THE NATIONAL MUSEUM QUINTA DA BOA VISTA, RJ

Fernanda Oliveira Senra

Aluna de Graduação de Geologia, 3º período, UFRJ
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: Agosto de 2015 a julho de 2017
fsenra@cetem.gov.br

Nuria Fernández Castro

Orientadora, Engenheira de Minas, M.Sc.
ncastro@cetem.gov.br

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

Orientador, Professor Engenheiro Químico, D.Sc.
rcarlos@cetem.gov.br

RESUMO

O Museu Nacional da Quinta da Boa Vista é sediado em uma das edificações mais ricas cultural e historicamente da cidade do Rio de Janeiro, o Palácio de São Cristóvão. Ele foi morada da Família Real Portuguesa e Imperial do Brasil, além de conter artigos históricos e científicos e possuir áreas que são pouco conhecidas pelo público, como é o caso do Jardim Secreto das Princesas, objeto do presente trabalho. O Jardim era uma área particular que tinha uso destinado apenas às nobres da Família. Nele, Dona Teresa Cristina, esposa do Imperador D. Pedro II, realizou um trabalho artístico com a técnica do embrechamento, onde prendia conchas e louças na argamassa para decorar bancos e fontes. O objetivo do presente estudo é caracterizar tecnologicamente as argamassas por meio de aparelhos portáteis de difração e fluorescência de raios-X e coleta de amostras que já haviam se desprendido dos bancos. Em laboratório foi realizada a reconstituição do traço de argamassa para analisar as proporções de areia e ligante do material. Os resultados indicaram que essa proporção varia entre 1:1 e 2:1 entre as amostras e que o material é constituído principalmente por quartzo e calcita, ou seja, as argamassas não apresentam cimento e são formadas por areia e cal. As diversas amostras analisadas possuem composição e graus de alteração muito similares, devido à intensa exposição às intempéries e aos danos gerados por visitantes no período em que o Jardim foi aberto à visitação.

Palavras-chave: Jardim das Princesas; argamassas históricas; traço.

ABSTRACT

The National Museum of Quinta da Boa Vista is based in one of the most rich buildings in Rio de Janeiro, São Cristóvão Palace, cultural and historically. It was the home of the Royal Portuguese and Imperial Families of Brazil. Besides containing historical and scientific items, it also has areas that are not very familiar by the public, such as the Secret Garden of the Princesses, the object of study of this work. The Garden was a private area that was used only for the nobles of the Family. Lady Teresa Cristina, wife of the Emperor D. Pedro II, performed an art work with the technique of the clutching, where she used to hold shells and crockery in the mortar to decorate benches and fountains. The aim of the present study is to characterize these mortars technically. *In situ* analysis were made using portable fluorescence X-ray device and samples that were already detached from the benches were collected. In the laboratory, the mortars composition were determined, resulting in admixtures of sand and lime, in varying proportions between 1:1 and 2:1, without cement. The various samples analyzed have a very similar composition and degrees of alteration, the last one due to the intense exposure to weathering and damages caused by visitors during the short period in which the Garden was opened for visitation.

Keywords: Princesses' Garden, Mortar, Characterization.

1. INTRODUÇÃO

O Palácio de São Cristóvão, hoje Museu Nacional da Quinta da Boa Vista, está localizado no bairro de São Cristóvão, área central do Rio de Janeiro. Durante os anos de 1808 e 1889 foi residência das Famílias Real e Imperial Portuguesa. O Palácio possui um jardim anexo que era destinado às nobres da família, e ficou conhecido como Jardim das Princesas. Era um local onde as damas podiam praticar atividades relacionadas ao artesanato, entretenimento, cultura e ao aprendizado.

O Jardim era o local ideal, pois, ao mesmo tempo em que era protegido, era um local agradável para convivência das mulheres, que na época não deveriam ficar juntas aos homens. Dona Teresa Cristina, enquanto cuidava e ensinava suas filhas no jardim, praticou um *hobbie* particular, a arte musiva através da técnica do embrechamento. Essa técnica consiste na aplicação de materiais sobre uma superfície aglutinante. Através dessa arte, D. Teresa Cristina decorou todos os bancos, algumas paredes e uma fonte do jardim com conchas e porcelanas, algumas que quebravam durante o uso no serviço de jantar, outras que ela usava inteiras como pires de xícaras. Todo esse trabalho deu ao Jardim, além de sua importância histórica, uma grande importância cultural e artística, que vem a cada ano sendo mais estudada. Atualmente, o Jardim possui acesso restrito para sua preservação, uma vez que os visitantes depredavam as obras para obtenção de “*souvenirs*” (Lago, 2013).

As atividades de restauração devem ser realizadas seguindo-se parâmetros tecnológicos, principalmente, no que tange à reconstituição de argamassas que foram desenvolvidas, nos séculos XVII e XIX. Diversos autores (Bertolini *et al.*, 2013; S. Maria 2010) indicam as principais técnicas de caracterização de argamassas históricas a serem restauradas, focando principalmente na determinação da presença ou não de cimento para melhor elaboração do traço da argamassa a ser reconstituída.

2. OBJETIVO

O objetivo do presente estudo é caracterizar tecnologicamente as argamassas constituintes dos bancos do Jardim das Princesas do Museu Nacional para dar subsídios às atividades de restauração.

3. METODOLOGIA

3.1. Amostragem

A Figura 1 apresenta um mapa esquemático do jardim, com a nomenclatura dos corpos trabalhados. Podem-se observar os bancos numerados de 1 a 10, o arco, o chafariz e o banco da princesa Isabel. As amostras possuíam em média 200g de argamassa coletadas em alguns bancos com grau de alteração tão alto que as mesmas se desprenderam.

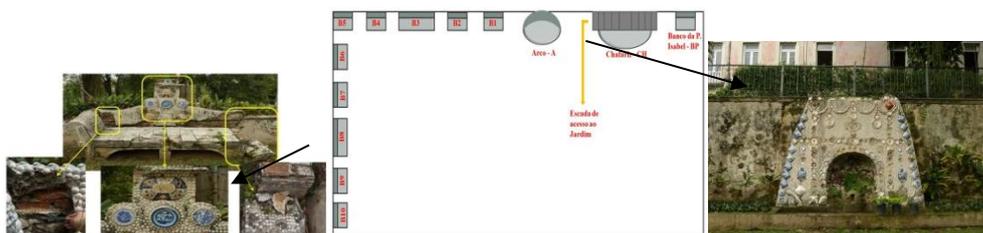


Figura 1: Amostragem dos elementos do Jardim.

3.2. Análise Mineralógica

A análise mineralógica foi feita através do método de Difração de Raios-X, com o uso do aparelho D4 ENDEAVOUR da BRUKER.

3.3. Análise Química

O método de Fluorescência de Raios-X foi realizado para fazer a análise química das argamassas através do equipamento portátil S1 TURBO-SD da BRUKER *in situ*.

3.4. Traço de Argamassa

A reconstituição de traços segundo o método Teutonico, implica na adição de ácido clorídrico nas amostras, de forma que apenas o ligante (cal) reage. Assim, são separadas as partes reagidas (ligante) e não reagidas (partículas finas e grossas). As partículas mais finas (silte e argila) e grossas (areia de maior granulação) foram separadas devido à ação da gravidade durante a filtração (Teutonico, 1994).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise Mineralógica

Na Figura 2 estão apresentados os difratogramas sobrepostos das amostras B1, B2, B3, B8 e BP. Pode-se observar que o pico mais intenso em todas as amostras é o do quartzo, variando um pouco entre as amostras. Aparecem ainda picos de minerais com menor intensidade como calcita, muscovita, caolinita, microclina e albita.

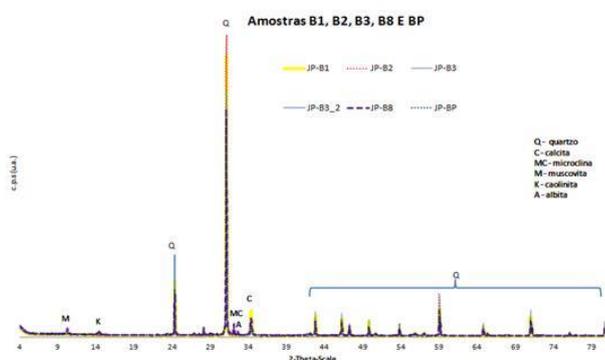


Figura 2: Resultados de DRX das amostras B1, B2, B3, B8 E BP.

Na Figura 3 estão sobrepostos apenas os difratogramas das amostras B7 e B9, que durante as análises com todas as amostras apresentavam um comportamento diferenciado com relação aos minerais presentes. Dessa forma, optou-se pela avaliação dessas amostras separadamente. A primeira é constituída por quartzo, em maior quantidade, calcita e muscovita. Já a segunda é extremamente rica em calcita, se diferenciando de todas as demais amostras.

Não são observados picos de portlandita ou etringita, indicando não haver cimento nas composições das argamassas e que as mesmas apresentam apenas areia e cal.

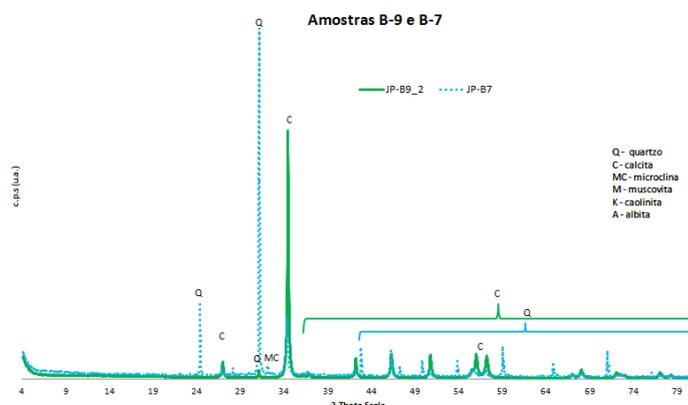


Figura 3: Resultados de DRX das amostras B7 e B9.

4.2. Análise Química

Os resultados de análise química estão apresentados na Tabela 1 onde se observa que os bancos B1 e B7 apresentam teores de sílica menores se comparados aos bancos B8 e o banco da princesa Isabel (BP), indicando terem menos areia em sua composição, que são compensados pelo maior teor de CaO, indicando apresentar maior teor de cal na sua composição. A perda por calcinação (PPC) está relacionada com os carbonatos presentes no material, associados ao cálcio, e são maiores onde os teores de cal são mais representativos.

Tabela 1: Resultados de análise química por FRX (%).

	CaO	SiO ₂	PPC*
JP-B1	39,1	49,8	9,8
JP-B7	29,4	45,1	15,6
JP-B8	15,6	67,8	9,1
JP-BP	18,9	68,9	8,9

*PPC: Perda por calcinação.

4.3. Traço de Argamassa

A reconstituição do traço de argamassa é apresentada na tabela 2 onde se observa que os bancos B1 e B7 apresentam proporções iguais de areia e cal, como já havia sido pré-avaliado na avaliação química, e que os bancos B8 e BP apresentam traços com maior teor de areia.

Tabela 2: Resultados obtidos com o traço das argamassas.

Pontos de Coleta	Traço (areia:cal)
JP-B1	1:1
JP-B7	1:1
JP-B8	2:1
JP-BP	2:1

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos é possível concluir que as argamassas dos bancos do Jardim das Princesas do Museu Nacional são constituídas por argamassa de cal e areia com traço variando entre 1:1 e 2:1, sem haver a presença de cimento.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço aos companheiros do LACOM pelo apoio durante todo o projeto, ao CNPq pelo apoio financeiro, aos funcionários do Museu Nacional da Quinta da Boavista, em especial ao professor Renato Ramos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BERTOLINI L., M. CARSANA, M. GASTALDI, F. LOLLINI, E. REDAELLI, Binder characterization of mortars used at different ages in the San Lorenzo church in Milan, *Materials Characterization* 80 (2013) 9 {20. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2013.03.008>.
- LAGO, P. B. C., *Coleção Princesa Isabel – Fotografia do século XIX – a descoberta de um tesouro cultural inédito*, composto de mais de mil imagens brasileiras, Ed. Capivara, 2013.
- S. MARIA, Methods for porosity measurement in lime-based mortars, *Construction and Building Materials* 24 (12) (2010) 2572 - 2578, special Issue on Fracture, Acoustic Emission and NDE in Concrete (KIFA-5). doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.05.019>.
- TEUTONICO, J. M *et al.* The Smeaton Project: Factors affecting the properties of lime-based mortars. *Lime News*, n.2, p. 7-13. 1994.

INTERAÇÃO ENTRE PARTÍCULAS DE HEMATITA FINA E GANGA QUARTZOSA

PARTICLE INTERACTION BETWEEN FINE HEMATITE AND SILICATE GANGUE

Gabriel Araujo Reis Rosa

Aluno de Graduação da Escola de Nanotecnologia 3º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: fevereiro de 2017 a julho de 2017

garosa@cetem.gov.br

Marisa Bezerra de Mello Monte

Orientador, formação acadêmica, D.Sc.

mmonte@cetem.gov.br

RESUMO

No processo de concentração de minério de ferro, o quartzo é recuperado na espuma de flotação conduzida na presença de amido gelatinizado (depressor da hematita) e do coletor eteramina (R-O-(CH₂)₃-NH₂), em meio alcalino. Este trabalho apresenta um estudo da interação entre partículas de quartzo e finos de hematita, a partir de experimentos de microflotação, determinação do potencial zeta e da distribuição de tamanho de partículas individuais e mistas, quartzo e hematita, na presença e na ausência do sistema de reagentes e em pH =10,5. Os resultados mostram que com o aumento da concentração de finos de hematita no sistema, ocorreu uma perda de hematita no material recuperado na espuma. As medidas de distribuição de tamanho de partículas mostraram que ocorre dispersão das partículas de quartzo e hematita, na ausência dos reagentes de flotação e em pH=10,5. No entanto, dependendo do volume de partículas ultrafinas de hematita e na presença dos reagentes, pode ocorrer outros mecanismos que promovem a recuperação de hematita na espuma (arraste mecânico e/ou aumento da adsorção de amido nos finos de hematita) conforme mostrado pelos ensaios de microflotação.

Palavras chave: heterocoagulação, flotação de quartzo, minério de ferro

ABSTRACT

In the process of iron ore concentration, quartz is floated in the presence of gelatinized starch (hematite depressant) and the collector etheramine (RO- (CH₂)₃-NH₂) in alkali medium. In this work, the interaction between quartz particles and hematite fines was studied by measuring the zeta potential distribution of hematite and quartz, in the presence of this flotation reagent system at pH 10.5. The particle size distribution and microflotation tests, of individual and combined hematite and quartz, were carried out, in the presence and absence of the flotation reagents at pH = 10.5. These results show that with increasing hematite fines concentration in the pulp, a loss of hematite fines occurred in the material recovered in the froth. The measurements of particle size distribution showed that dispersion of the quartz and hematite particles occurs in the absence of flotation reagents and at pH = 10.5. However, depending on the volume of ultrafine hematite particles and in the presence of this reagent system, entrainment or increasing of the starch adsorption on fines of hematite may occur, as shown by microflotation tests.

Keywords: heterocoagulation, flotation of quartz, iron ore.

1. INTRODUÇÃO

O efeito da presença de partículas finas e ultrafinas no desempenho da flotação tem recebido à atenção de diversos pesquisadores (Duarte e Grano, 2007). De fato, a recuperação do mineral valioso na presença de finos constitui-se em um dos maiores desafios enfrentados pelo processo de flotação. A influência deletéria do recobrimento das partículas do mineral-minério por finos e ultrafinos, na flotação catiônica de hematita-quartzo, foi comprovada por vários estudos. A lama contendo minerais de ferro interfere na depressão do quartzo na faixa de pH entre 6 e 10. (Araújo, 1982). A adição de reagentes pode modificar as propriedades de superfície dos minerais na suspensão provocando a heterocoagulação das partículas. A química de superfície dessas partículas tem uma influência significativa sobre como os minerais comportam-se em suspensão.

Há vários métodos para caracterizar o fenômeno da heterocoagulação (Liang *et al.*, 2017). A microscopia eletrônica de varredura é usualmente empregada para observar os agregados produzidos pela heterocoagulação, e, em particular, quando existem diferenças de cor, tamanhos e formas entre as partículas que se agregam. A determinação da distribuição de tamanho e do potencial zeta das partículas, isoladas e/ou misturadas em uma suspensão, são consideradas excelentes ferramentas para estudar e prever a interação entre partículas.

2. OBJETIVOS

Neste trabalho objetiva-se o estudo da interação entre partículas de quartzo e finos de hematita, a partir da combinação de experimentos de microflotação, determinação do potencial zeta e da distribuição de tamanho de partículas individuais e mistas, quartzo e hematita, na presença e na ausência do sistema de reagentes e em pH 10,5.

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais

Amostras minerais de quartzo e hematita, de alta pureza, oriundas do estado de Minas Gerais foram utilizadas neste projeto. Os reagentes de flotação utilizados foram: amido de milho (Vetec), flotigam EDA (Clariant) e NaOH (10%). O amido de milho, sempre que utilizado, foi gelatinizado previamente com hidróxido de sódio na proporção amido-NaOH (5:1) em agitação magnética.

As amostras foram preparadas separadamente para os experimentos, sendo, primeiramente cominuídas e depois peneiradas a úmido, para obtenção da fração -106+74 μ m. As frações <20 μ m e <10 μ m foram obtidas pelo emprego de um cyclosizer. A seguir, estas frações foram suspensas em solução de KOH (1,0 mol.L⁻¹) por agitação magnética durante 3 horas. Posteriormente, foram lavadas repetidas vezes com água milli-Q até atingirem o pH desta mesma água. Estas duas últimas etapas tiveram por objetivo limpar a superfície das partículas minerais.

3.2. Métodos

Os testes de microflotação de partículas de quartzo, na granulometria -104+74 μ m, foram realizados em tubo Patricth-Smith modificado de 250 mL de volume. As partículas foram mantidas em suspensão por meio de agitação magnética. O condicionamento foi realizado na própria célula, na qual se usou 2,0 g de amostra mineral e 50 mL de eletrólito (NaCl 1.10⁻³ mol.L⁻¹), com adição de amido, durante cinco minutos; após, foi adicionada eteramina (50 mg.L⁻¹), e o sistema foi condicionado por mais um minuto. O tempo de flotação foi a variável estudada. Os ensaios foram realizados em pH = 10,5 e o ajuste realizado a partir de soluções diluídas de HCl e NaOH. Neste experimento estudou-se ainda o efeito da adição de finos de hematita (<20 μ m) na recuperação e seletividade da flotação do quartzo.

As medidas de potencial zeta dos minerais avaliados neste estudo foram realizadas individualmente no equipamento Malvern-Zetasizer (modelo Nanosizer ZS). Em ambos os casos, a concentração mineral foi de 1 g.L⁻¹ e NaCl (1.10⁻³ mol.L⁻¹) foi utilizado como eletrólito

indiferente. O pH foi ajustado a partir de soluções diluídas de HCl e NaOH. A avaliação dos perfis de potencial zeta para as superfícies de hematita e quartzo foi realizada antes e após a interação com amido (500 mg.L^{-1}) e eteramina (5 mg.L^{-1}). O tempo de condicionamento entre mineral e reagente foi de duas horas.

A determinação da distribuição de tamanho de partículas foi executada utilizando-se um Zetasizer Nano Series ZS (Malvern Instruments, Worcestershire, UK). As medidas foram realizadas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, após diluição apropriada das amostras em solução de NaCl ($1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Cada análise de tamanho durou 120 segundos e foi obtida a partir de um ângulo de detecção de 173° .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da recuperação de partículas isoladas de quartzo e hematita em função do tempo são apresentados na Figura 1(a). Para um mesmo sistema de reagentes, o quartzo exibiu flotabilidade próxima a 100% para seis minutos de flotação, enquanto que a flotabilidade da hematita apresentou valores próximos a 0%. Na Figura 1(b) apresentam-se os resultados da flotação de quartzo em função da concentração de finos de hematita. Conforme observado nos resultados mostrados na Figura 1(b), a recuperação de quartzo não é influenciada pela adição de finos de hematita na faixa de concentração e de tamanho de finos estudada. No entanto, com o aumento da concentração de finos no sistema, as partículas de hematita que deveriam ter sido afundadas, foram recuperadas na espuma de flotação e se reportaram à espuma. Há diversos mecanismos pelos quais partículas finas ($< 20 \text{ }\mu\text{m}$) podem ser coletadas nos concentrados por flotação: (i) arraste mecânico (processo não seletivo); (ii) flotação verdadeira (a etapa de condicionamento aplicado torna o mineral seletivamente hidrofóbico) e; (iii) a agregação entre os finos e o mineral hidrofobizado (heterocoagulação). As partículas mais finas de hematita poderiam aderir às mais grossas de quartzo, durante o processo de flotação.

A Figura 2 apresenta o efeito do pH no potencial zeta das partículas de hematita, na presença e na ausência de amido. Observa-se que o ponto de carga zero (p.c.z.) da hematita apresentou valor de pH 5,0, o qual está próximo aos valores reportados na literatura (Fuersternau, 1982). Após interação com amido, a hematita apresentou um ponto isoelétrico de carga em pH 4, indicando a adsorção do amido. Esse comportamento sugere uma interação específica entre as moléculas de amido e a superfície do óxido, uma vez que o PEI (ponto isoelétrico) é drasticamente deslocado para valores de pH mais baixos (Fuersternau, 2005). Além disso, em pH 10,5, tanto o amido como a hematita estão carregados negativamente, o que sugere que a interação entre essas superfícies não se baseia em interação puramente eletrostática.

Os valores de potencial zeta do quartzo mantém-se negativo a partir do p.c.z obtido em pH=1,8 (Ver Figura 3). Este resultado está em concordância com a literatura (Fuersternau e Pradip, 2005). Na presença do amido, observa-se uma variação no perfil da curva de potencial zeta versus pH, mostrando que ocorreu uma interação entre o amido e o quartzo, na faixa mais ácida de pH. Em meio alcalino, os valores de potencial aproximam-se dos valores obtidos na ausência de aditivos. Na presença do coletor e teramina, o potencial zeta do quartzo adquiriu carga positiva entre os valores de pH 2 e 3,5 e a seguir, entre 10 e 10,8. A reversão de carga (de negativa para positiva) está relacionada à interação eletrostática entre o coletor e a superfície do quartzo.

A Figura 4(a) mostra a frequência da distribuição em função do tamanho das partículas de quartzo, isoladas e em mistura na proporção hematita: quartzo (1:5). Conforme pode ser observado, as partículas de quartzo, na ausência de finos de hematita, apresentam somente um pico em $104 \text{ }\mu\text{m}$. Com a adição de finos de hematita na suspensão de quartzo, observa-se além deste último pico, uma pequena banda próxima a $10 \text{ }\mu\text{m}$. Na Figura 4(b) apresentam-se as distribuições de tamanho da mistura, na presença e na ausência do sistema de reagentes de flotação. Conforme pode ser observado, o pico em $104 \text{ }\mu\text{m}$ predomina para todos os sistemas avaliados, sem ocorrência de deslocamento. Este fenômeno é consistente com os dados de potencial zeta, os quais indicam que as partículas de hematita e quartzo estão dispersas para este sistema de reagentes em pH 10,5.

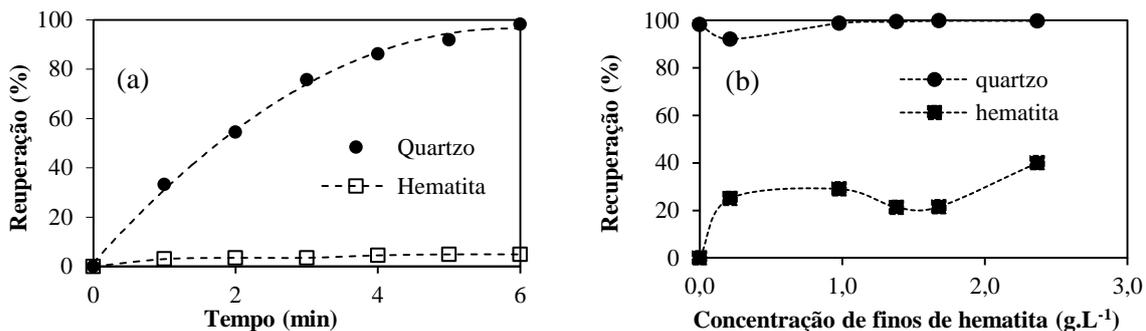


Figura 1: Recuperação de quartzo (-106+75 μm) e de hematita (-106+75 μm) na presença de 1000 mg.L^{-1} de amido e 5 mg.L^{-1} de eteramina e em pH 10,5. (a) em função do tempo; (b) em função da concentração de finos de hematita (< 20 μm).

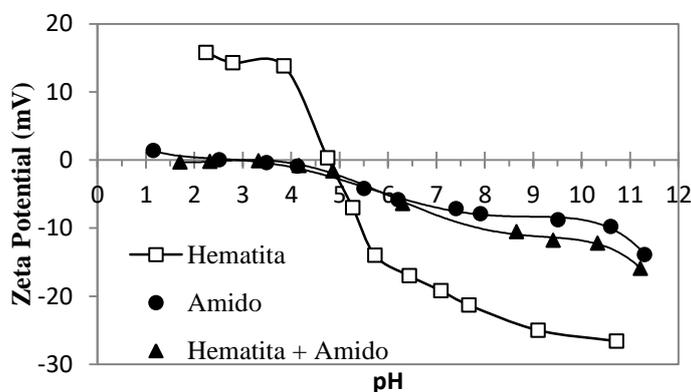


Figura 2: Potencial zeta de partículas de hematita em função do pH, na presença e na ausência de 500 mg.L^{-1} de amido. Eletrólito indiferente = $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

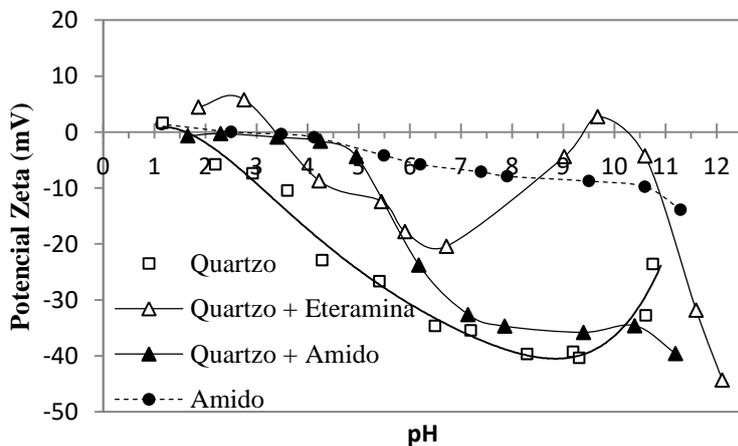


Figura 3: Potencial zeta de partículas de quartzo em função do pH, na presença e ausência de amido (500 mg.L^{-1}) e eteramina (5 mg.L^{-1}). Eletrólito indiferente = $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

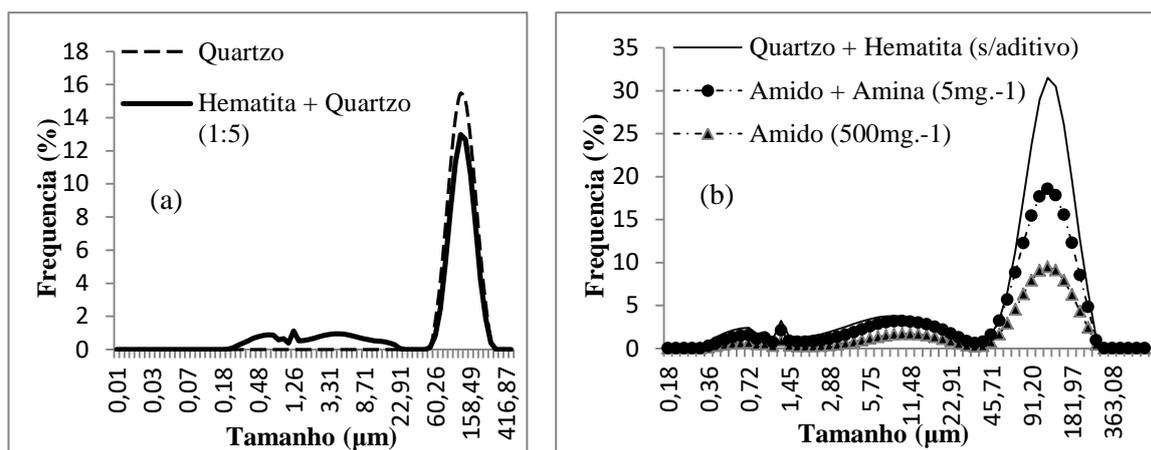


Figura 4: Distribuição de tamanho de partículas (a) de quartzo e uma mistura hematita:quartzo (1:5) e (b) na presença e ausência de amido (500 mg.L^{-1}) e eteramina (5 mg.L^{-1}). Eletrólito indiferente = $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

5. CONCLUSÕES

As medidas de distribuição de tamanho de partículas mostraram que ocorre dispersão das partículas de quartzo e hematita, na ausência dos reagentes de flotação e em $\text{pH}=10,5$. No entanto, outros mecanismos podem ocorrer, os quais poderiam promover a recuperação de hematita na espuma (arraste mecânico e/ou aumento da adsorção de amido nos finos de hematita) conforme mostrado pelos ensaios de microflotação.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Marisa B. M. Monte e supervisoras Elayne Peçanha Rohen e Marta Albuquerque pela oportunidade de fazer uma Iniciação Científica no CETEM e por toda a ajuda. Meu agradecimento é extensivo ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica a mim concedida.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAUJO, A. C. Influência de Íons de Alumínio e Caulinita na Flotação Catiônica de Quartzo e Hematita. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 1982, 121 p. (Dissertação de Mestrado, Curso de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas - Área de Tecnologia Mineral).
- DUARTE, A. C. P; GRANO, S. R. Mechanism for the recovery of silicate gangue minerals in the flotation of ultrafine sphalerite. *Minerals Engineering*, v.20, pp. 766-775, 2007.
- FUERSTENAU, D. W.; PRADIP. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 114-115, pp.9-26, 2005.
- FUERSTENAU, D. W. Mineral-Water Interfaces and the Electrical Double Layer. In: KING, R. P. (Ed.). *Principles of Flotation*. Johannesburg, Republic of South Africa, 1982, pp.17-31.
- IANG, L.; WANG, L.; NGUYEN, A.V.; XIE, G. Heterocoagulation of alumina and quartz studied by zeta potential distribution and particle size distribution measurements. *Powder Technology*, v. 309, pp. 1-12, 2017.
- QUEIROZ, L. A. Emprego da atrição na deslamagem: efeitos na flotação reversa de minérios itabiríticos. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2003, 165 p. (Dissertação de Mestrado, Curso de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas - Área de Tecnologia Mineral).

OBTENÇÃO DE SAMÁRIO PRESENTE EM UMA MISTURA DE ELEMENTOS TERRAS-RARAS PESADOS A PARTIR DA TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

OBTAINMENT OF SAMARIUM FROM A SOLUTION OF RARE EARTH ELEMENTS USING THE SOLVENT EXTRACTION TECHNIC

Gabriel Santos

Aluno de Graduação em Engenharia Química, 6º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Período PIBIC/CETEM: agosto de 2015 a julho de 2017
gasantos@cetem.gov.br

Ysrael Marrero Vera

Orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.
yvera@cetem.gov.br

RESUMO

Os elementos terras-raras (ETRs) são separados na indústria principalmente a partir da técnica de extração por solventes (SX). Os ácidos organofosforados são os tipos de extratantes mais empregados nesta técnica e apresentam um mecanismo de troca catiônica. Devido às suas semelhanças no comportamento químico, a separação de elementos terras-raras adjacentes representa um grande desafio, pois a pouca seletividade do extratante resulta num elevado número de estágios para realizar a separação. O objetivo do trabalho foi definir as melhores condições para se obter o samário presente em uma mistura de ETRs pesados, utilizando dois tipos diferentes de ácido organofosforados: D₂EHPA e P507. A técnica de Planejamento Experimental Fatorial foi adotada para analisar os efeitos das variáveis estudadas (pH da alimentação e concentração do extratante). O P507 apresenta melhor resultados quando se observa a seletividade da extração e o D₂EHPA consegue uma maior extração dos elementos em solução. Usando D₂EHPA ao 15% (v/v) e com a solução de alimentação em pH 2,0 extraiu-se 48.5% do Eu e o fator de separação foi 1.63. Usando o P507 ao 15% (v/v) e com a solução de alimentação em pH 2,0 extraiu-se 24.6% do Eu e o fator de separação foi 1.88.

Palavras chave: Extração por solventes, Elementos Terras Raras, extratantes organofosforados, Samário, Európio.

ABSTRACT

Rare earth elements (REEs) are separated in the industry mainly from solvent extraction technique (SX). Organophosphorus acids are the types of extractants most commonly employed for REEs separation and present a cationic exchange mechanism. Because of their similarities in chemical behavior, the separation of adjacent rare earth elements represents a major challenge because of the poor selectivity of the extractant resulting in a high number of stages to achieve the separation. The objective of the work was to define the best conditions to obtain the samarium present in a mixture of heavy REEs using two different types of organophosphorus acids: D₂EHPA and P507. The Factorial Experimental Design technique was used to evaluate the effects of the variables (feed solution pH and extractant concentration). The P507 made better separation of Eu from Sm than D₂EHPA. D₂EHPA had higher extraction of the elements. Using D₂EHPA at 15% (v/v) and feed solution at pH 2.0, was extracted 48.5% of the Eu and the separation factor was 1.63. Using P507 at 15% (v/v) and feed solution at pH 2.0, was extracted 24.6% of the Eu and the separation factor was 1.88.

Keywords: Solvent extraction, Rare Earth Elements, organophosphorus extractants, Samarium, Europium.

1. INTRODUÇÃO

Para a extração de elementos terras-raras (ETRs) emprega-se principalmente a técnica de extração por solventes e os ácidos organofosforados são os mais amplamente empregados, pois reúnem várias das características desejáveis à técnica (Ritcey, 2006).

Nos últimos anos, o CETEM vem estudando a separação de ETRs a partir dessa metodologia, fazendo a separação entre leves e pesados (Nascimento *et al.*, 2014) e entre elementos distintos dos leves (Seruff *et al.*, 2015). Recentemente, tem sido estudada no CETEM a separação entre ETRs pesados a partir de um concentrado. O concentrado de partida contém onze elementos de terras-raras pesados e a estratégia de separação consiste em isolar os elementos mais leves deste grupo, a partir de cortes com o resto dos elementos em cada etapa de separação. Deste modo, o elemento mais leve presente no licor de cada etapa será separado.

O samário é aplicado, principalmente, na fabricação do ímã permanente $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ e, embora os ímãs de samário estejam sendo substituídos pelos mais barato de uma liga de neodímio, eles ainda tem valor devido ao seu bom desempenho em altas temperaturas (Gupta, 2004).

2. OBJETIVOS

O objetivo do estudo foi avaliar a influência do pH e da concentração dos extratantes sobre a separação do samário do európio a partir da técnica de extração por solventes. Utilizando com extratantes os ácidos organofosforados P507 e D_2EHPA .

3. METODOLOGIA

Para os testes de extração foi usada como base a composição de uma solução de ETRs pesados com concentrações iguais aos valores das concentrações destes elementos em um licor real proveniente da lixiviação de monazita. Para simplificar o ensaio de extração e a análise química a concentração de Eu foi definida a partir da soma das concentrações molares de todos os ETRs mais pesados que o Sm e depois transformada em concentração mássica de európio. O licor de ETRs foi preparado a partir da digestão com HCl concentrado dos óxidos dos respectivos elementos. A concentração de cada ETR no licor de alimentação expressa em óxido foi 15,34 g/L de Sm_2O_3 , 11,32 g/L de Eu_2O_3 .

Os extratantes empregados foram o ácido organofosforado 2-etil-hexil fosfônico mono 2-etilhexil éster (P507) e ácido 2-etil-hexil fosfórico (D_2EHPA). Foram avaliados os efeitos que sobre a separação Eu/Sm tem as variáveis concentração do extratante e pH da alimentação. O planejamento fatorial completo teve $3^2 = 9$ ensaios ademais de 3 ensaios no ponto central para ter uma estimativa do erro experimental completando um total de 12 experimentos. Escolhemos para o pH os níveis 1,0, 2,0 e 3,0 e para a concentração do extratante $0,14 \text{ mol L}^{-1}$, $0,29 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,43 \text{ mol L}^{-1}$. As variáveis respostas consideradas foram a extração do Eu e o fator de separação Eu/Sm.

Nos ensaios de extração, volumes iguais da fase aquosa e orgânica (0,020 L) foram colocados em um frasco vedado e agitados durante 30 min. Após esse tempo, a mistura foi separada com filtro do tipo 1PS. A análise química dos ETRs das soluções antes e após a extração dos elementos samário e európio foi realizada por espectrometria UV-Vis. A absorvância do Sm foi determinada em 401 nm e a do Eu em 394 nm. A concentração destes elementos foi determinada a partir da equação de Lamber - Beer. O pH dos refinados também foi medido.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura (1) mostra que, para a extração do Eu, a concentração do P507 teve influência estatisticamente significativa com 90% no nível de confiança. O pH, apesar de influenciar positivamente sobre a extração do Eu sua influência não foi estatisticamente significativa para o mesmo nível de confiança. Isto pode ser confirmado na Superfície de Resposta, Figura (3), já que com a maior concentração de extratante e no maior pH, obtiveram-se as melhores respostas para extração de Eu. A diminuição na quantidade de íons H^+ na solução e o aumento da concentração de extratante deslocam o equilíbrio em favor da extração.

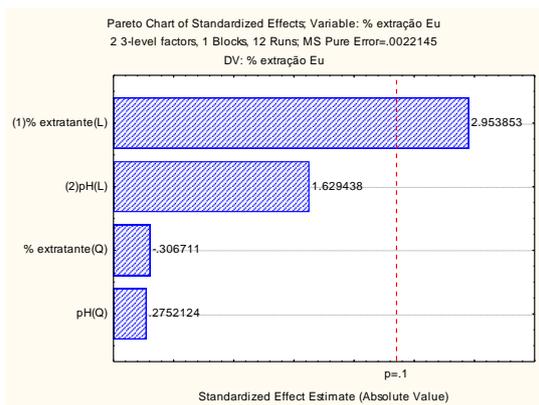


Figura 1: Diagrama de Pareto para os efeitos da concentração do P507e pH sobre a extração de Eu.

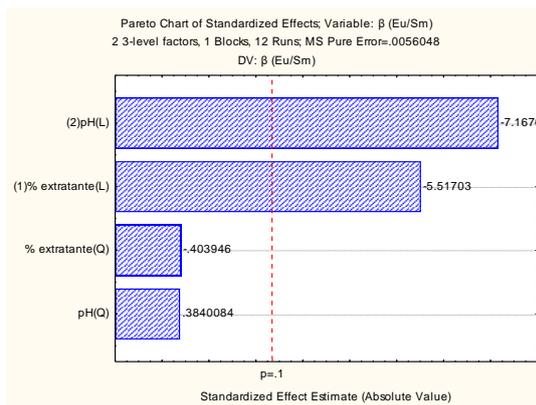


Figura 2: Diagrama de Pareto para os efeitos da concentração de P507 e pH sobre o fator de separação Eu/Sm.

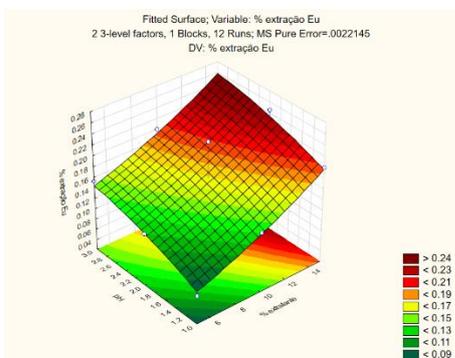


Figura 3: Superfície de Resposta para os efeitos da concentração de P507e pH sobre a extração de Eu.

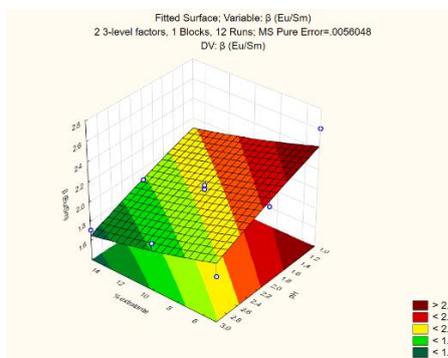


Figura 4: Superfície de Resposta para os efeitos da concentração de P507e pH sobre o fator de separação Eu/Sm.

A Figura (2) mostra que, para a separação entre Eu e Sm, que o pH e a concentração de P507 tiveram uma influência estatisticamente significativa sobre a separação, para um nível de confiança de 90%, mas se apresentando de forma negativa, ou seja, quanto maior os seus níveis, menor é o fator de separação Eu/Sm, o que é confirmado na Superfície de Resposta (Figura 4).

Apesar de ocorrer uma maior extração do elemento mais pesado, nos valores mais altos de concentração do P507 e de pH, isso não traduziu uma maior eficiência de separação do par de elementos estudado.

A Figura (5) mostra que, a concentração do D₂EHPA e o pH da solução de alimentação tiveram influência estatisticamente significativa sobre a extração do Eu para nível de confiança 95%. A concentração exerceu um efeito mais preponderante. Isto pode ser confirmado na Superfície de Resposta, Figura (7), já que com a maior concentração de D₂EHPA e no maior pH, obtiveram-se as maiores extrações de Eu.

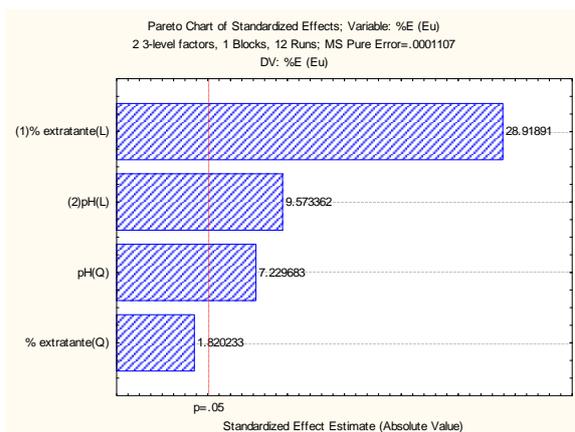


Figura 5: Diagrama de Pareto para os efeitos da concentração do D₂EHPA e pH sobre a extração de Eu.

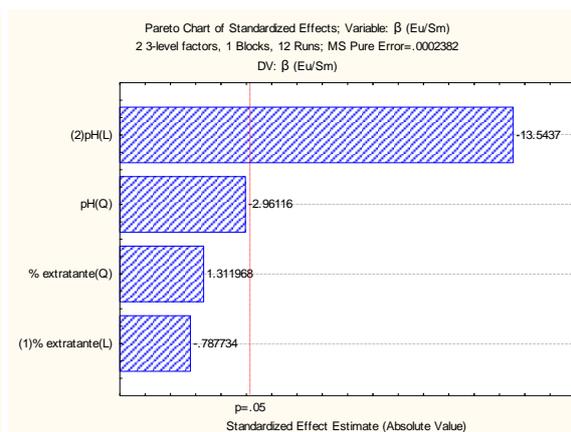


Figura 6: Diagrama de Pareto para os efeitos da concentração de D₂EHPA e pH sobre o fator de separação Eu/Sm.

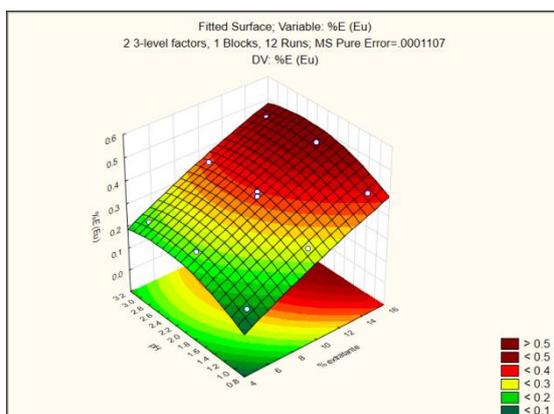


Figura 7: Superfície de Resposta para os efeitos da concentração de D₂EHPA e pH sobre a extração de Eu.

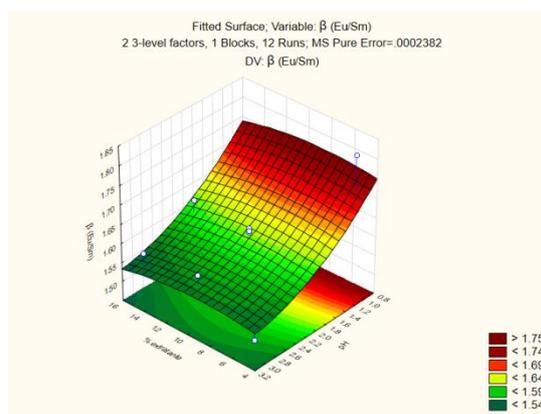


Figura 8: Superfície de Resposta para os efeitos da concentração de D₂EHPA e pH sobre o fator de separação Eu/Sm.

A Figura (6) mostra que, o pH foi a única variável que se mostrou que influencia de forma significativa sobre a separação entre Eu e Smparaum nível de confiança de 95%. O efeito do pH sobre o fator de separação Eu/Sm foi negativo, ou seja, o aumento do pH da alimentação provocou a diminuição do fator de separação Eu/Sm, o que é confirmado na Superfície de Resposta (Figura 8).

Comparando os resultados obtidos, verificou-se que o D₂EHPA apresentou maiores extrações de Eu, enquanto o P507 apresentou maior seletividade em relação à separação Eu/Sm.

Com o P507 a maior extração de Eu se obteve com a concentração de 15% (v/v) e pH da alimentação 2,0, extraindo 24,6% de Eu (em pH 3, a extração de Eu foi 24,1%) e um fator de separação 1,88. O maior fator de separação Eu/Sm obtido com P507 foi de 2,61, quando a concentração do extratante foi 5% e o pH da alimentação foi 1,0, apresentando 7,36% de extração de Eu.

A maior extração de Eu com D₂EHPA se obteve com a concentração de 15% (v/v) e o pH da alimentação era 2,0, extraíndo 48,5% de Eu (em pH 3,0, a extração de Eu foi 46,7%) e um fator de separação 1,63. O maior fator de separação Eu/Sm obtido com D₂EHPA foi de 1,81 obtido com o extratante ao 5% (v/v) e o pH da alimentação foi 1,0, apresentando 14,3% de extração de Eu.

5. CONCLUSÕES

Realizamos ensaios de extração com solventes para avaliar o efeito que sobre a separação de Eu/Sm tem a concentração dos extratantes D₂EHPA e P507 e do pH da alimentação. De acordo com os objetivos propostos, verificou-se que o aumento na concentração dos extratantes tem um efeito positivo na extração dos ETRs, enquanto o aumento no pH prejudica a seletividade da extração. O D₂EHPA apresentou melhores resultados quanto a extração e o P507 se mostrou mais seletivo, mas as extrações foram relativamente baixas. A próxima etapa do presente trabalho é determinar os parâmetros para a separação de Eu e Sm em regime contínuo a partir de isotermas de extração.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Ysrael Marrero Vera, por todo o apoio e compreensão. Aos amigos da CPMA que sempre estiveram dispostos a me ajudar. À COAM, por ceder o espaço para análise dos meus ensaios. Ao CETEM por toda estrutura disponibilizada. E, por fim, à CNPq, pela bolsa BIC concedida.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GUPTA, C. K., KRISHNAMURTHY, N. Extractive Metallurgy of Rare Earth, First Edition, CRC Press Taylor & Francis Group, 2004.
- NASCIMENTO, M.; VERA, Y. M. ; VALVERDE, B. M. ; GOMES, R. C. Estudo da separação de terras raras usando sistemas extratantes organofosforados. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis. Anais XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. 2014.
- RITCEY, G. M. Processes. In Solvent Extraction: Principles and Application to Process Metallurgy; Revised 2nd edition, 2006. Published by G. M. Ritcey and Associates Incorporates, Ottawa: vol.2.
- SERUFF, L. A., SCAL, M. L. W., VERA, Y. Separação por solvente de terras raras leves em regime contínuo usando o extratante p507 e ácido láctico como complexante. In: XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2015, Poços de Caldas-MG. Anais XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2015.

**MINERALOGIA DO CARBONATITO DE CATALÃO I, COM ÊNFASE NOS
MINERAIS PORTADORES DE ELEMENTOS TERRAS RARAS**
**MINERALOGY OF THE CATALÃO I CARBONATITE, TARGETING RARE
EARTH ELEMENTS CARRIERS**

Gabriela Pereira Silva

Aluna de Graduação da Geologia 7º período, UFRJ
Período PIBIC: agosto de 2016 a julho de 2017
gabi_pereira_silva@hotmail.com

Reiner Neumann

Orientador, geólogo, D.Sc.
rneumann@cetem.gov.br

Felipe Emerson André Alves

Orientador, geólogo, M.Sc.
fealves@cetem.gov.br

RESUMO

O objetivo do presente trabalho é a caracterização mineralógica do carbonatito da mina 2 do complexo alcalino-carbonatítico de Catalão I, com ênfase na identificação e quantificação dos minerais carreadores de elementos terras raras (ETR). O carbonatito estudado é enriquecido em magnesita, que corresponde a mais de 10% do total de carbonatos. Uma amostra formada a partir de furos de sondagem com cerca de 475 kg foi quarteada para a separação de alíquotas representativas para análise química por fluorescência de raios X, difratometria de raios X (DRX) e para classificação granulométrica (1000, 850, 600, 420, 300, 212, 150, 106, 75, 53 e 38 µm). As diferentes frações mais os finos foram quarteados para separação de alíquotas para análise química por fluorescência de raios X, difratometria de raios X e liberação de minerais (MLA). Os resultados das análises por DRX e MLA indicam que a mineralogia deste carbonatito é composta por dolomita, magnesita, tetraferroflogopita, magnetita, quartzo, barita, lizardita, fluorapatita, norsethita, estroncianita, ilmenita, pirita, carbonato de ETR, Ba, Ca, Na e Sr, calcita magnésiana, monazita, esfalerita, minerais do supergrupo do pirocloro, galena e brucita. Ankerita, isokita, anfibólio, goethita, vermiculita, jarosita, kukharenkoita e carbocernaíta ocorrem como minerais traço. O principal mineral carreador de ETR é a monazita, que se concentra na fração de granulometria menor que 38 µm e apresenta melhor liberação nas frações abaixo de 150 µm. Os principais ETR encontrados foram Ce, La e Nd, que, de acordo com as análises químicas, estão concentrados nas frações de granulometria menor que 75 µm.

Palavras chave: Elementos terras raras, Catalão I, mineralogia, carbonatito.

ABSTRACT

The objective of the present work is the mineralogical characterization of the carbonatite from mine 2 of Catalão I alkaline-carbonatite complex, aiming at the identification and quantification of the rare earth element minerals. This carbonatite is enriched in magnesite that represents more than 10% of the carbonate minerals. An approximately 475 kg sample was sampled, and a representative aliquot was analyzed by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, and to sieve-sized (1000, 850, 600, 420, 300, 212, 150, 106, 75, 53 and 38 µm). The size fractions and fines were subdivided to separate aliquots that were analysed by X-ray fluorescence, X-ray diffraction and mineral liberation analysis. The results acquired by XRD and MLA indicate that this carbonatite is composed by dolomite, magnesite, tetraferrophlogopite, magnetite, quartz, barite, lizardite, fluorapatite, norsethite, strontianite, ilmenite, pyrite, REE, Ba, Ca, Na and Sr carbonate, magnesian calcite, monazite, sphalerite, pyrochlore group minerals, galena and brucite, whilst ankerite, isokite, amphibole, goethite, vermiculite, jarosite, kukharenkoite and carbocernaíta are trace minerals. The major carrier of rare earth elements is monazite that is concentrated in the size fraction below 38 µm and presents better liberation below 150 µm. The major rare earth elements found are Ce, La and Nd and they are concentrated in the size fractions below 75 µm.

Keywords: Rare earth elements, Catalão I, mineralogy, carbonatite.

1. INTRODUÇÃO

Elementos terras raras (ETR) representam um conjunto de elementos químicos que é composto por Y, Sc e os elementos pertencentes à série dos lantanídeos. Os ETR são relevantes economicamente, pois são utilizados na fabricação de produtos como catalisadores, *lasers* e baterias (Weng *et al.*, 2015).

O complexo alcalino-carbonatítico de Catalão I é caracterizado pela presença de mineralizações de fosfato, nióbio e dos elementos terras raras (Oliveira *et al.*, 2017). Este complexo pertence à Província Ígnea do Alto Paranaíba, que compreende uma área de 25.000 km². O complexo de Catalão I localiza-se a nordeste da cidade de Catalão, na região sudeste do Estado de Goiás.

O material analisado neste trabalho corresponde a um compósito a partir de amostras de furos de sondagem de um carbonatito localizado na mina 2, que é caracterizado por apresentar magnesita como mais de 10% do total de carbonatos.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é a caracterização mineralógica de uma amostra decarbonatito enriquecido em magnesita da mina 2do Complexo de Catalão I, com ênfase na identificação e quantificação dos minerais carreadores de elementos terras raras.

3. METODOLOGIA

Uma amostra com cerca de 475 kg, composta a partir de testemunhos de sondagem, foi britada a -5 mm, homogeneizada e quarteada através do método de pilhas cônicas e longitudinais para a separação de uma alíquota representativa de 1 kg. Este material foi novamente quarteado para a separação de alíquotas para análise química por fluorescência de raios X, difratometria de raios X e para classificação granulométrica. A classificação granulométrica a úmido foi realizada com peneiras com abertura de 1000, 850, 600, 420, 300, 212, 150, 106, 75, 53 e 38 µm.

O material retido em cada peneira abaixo de 1 mm mais o dos finos foi quarteado para separação de alíquotas para análise química por fluorescência de raios X, difratometria de raios X e análise de liberação de minerais (MLA). A fração granulométrica menor que 38 µm não foi utilizada nas análises por MLA.

As alíquotas destinadas à análise por DRX foram moídas em moinho McCrone com 15 ml de água deionizada em jarro plástico com meio moedor de ágata e, em seguida, secas em estufa à temperatura de 40°C. Análises por DRX foram realizadas em um equipamento Bruker AXS D4 Endeavour. Os difratogramas foram interpretados com o *software* Bruker Diffraction EVA 4.1 utilizando-se padrões contidos no banco de dados PDF-04+2015 do *International Centre for Diffraction Data* e as fases minerais interpretadas foram quantificadas a partir do método de Rietveld em *software* Topas versão 5.0.

As amostras a serem analisadas por FRX foram moídas abaixo de 106 µm e preparadas em prensa automática VANEON, com molde de 20mm, pressão de 20t e tempo de 30s. Foi utilizado ácido bórico como aglomerante na proporção de 0,3g de ácido para 1,0g de amostra seca a 100°C. As análises foram realizadas no modo *standardless* em um espectrômetro por fluorescência de raios X PanalyticalWDS-2 modelo AXIOS. A perda por calcinação foi realizada em um equipamento LECO TGA-701, sendo que o ensaio foi realizado com 3 pesagens. Na primeira rampa de aquecimento (25-107°C), a variação de temperatura (ΔT) foi de 10°C/min, enquanto na segunda rampa (107-1000°C), ΔT foi 40°C/min. Carbono foi quantificado por analisador elementar LECO SC-632.

As alíquotas destinadas à análise por MLA foram embutidas em resina epóxi para a confecção de seções polidas e posteriormente recobertas por carbono. As análises por MLA foram obtidas por meio de um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 400 acoplado a um sistema de microanálise química por dispersão de energia (EDS) Bruker Quantax 800. As condições de análise utilizadas foram alto vácuo, tensão de aceleração de elétrons de 25keV e spot size 6,4.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra é composta majoritariamente por MgO, CaO, Fe₂O₃ e CO₂(Tabela 1). Os principais elementos terras raras presentes na amostra são o Ce, La e Nd. Esses elementos estão distribuídos de forma homogênea entre 1000 e 75 µm e estão concentrados nas frações granulométricas abaixo de 75 µm (Figura 1).

Tabela 1: Resultados da análise química da amostra completa.

Cabeça		Cabeça	
SiO ₂	7,5	SO ₃	2,0
TiO ₂	0,9	SrO	1,4
Al ₂ O ₃	0,37	Nb ₂ O ₅	0,17
MgO	26,78	BaO	1,8
MnO	0,3	La ₂ O ₃	0,4
Fe ₂ O ₃	8,94	CeO ₂	0,2
CaO	15,4	Nd ₂ O ₃	0,2
Na ₂ O	0,1	PPC	30,3
K ₂ O	0,8	Total	99,86
P ₂ O ₅	2,3	C	8,4

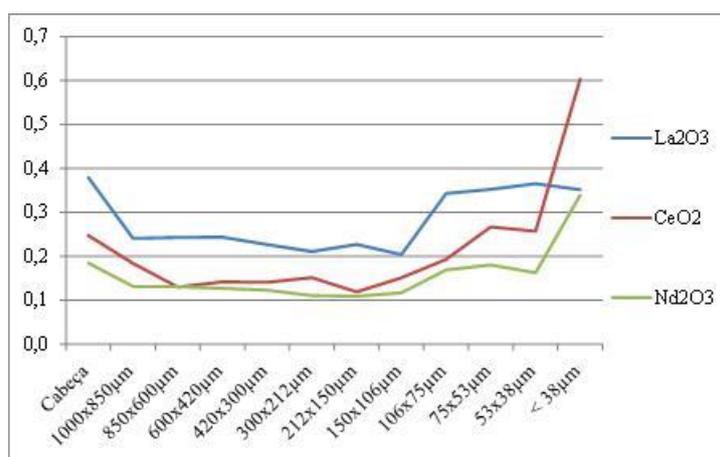


Figura 1: Distribuição de elementos terras raras nos diferentes intervalos granulométricos segundo a análise química por FRX (% de massa).

Os resultados das análises por DRX indicam que a mineralogia principal deste carbonatito é composta por dolomita (47,7%), magnesita (14,3%), tetraferrihogopita (8,9%), magnetita (5,2%), quartzo (3,4%), barita (2,7%), lizardita (2,6%), fluorapatita (4,4%), norsethita (2,0%), estroncianita (2,0%), ilmenita (1,8%), pirita (1,3%), carbonato de ETR, Ca, Na, Ba e Sr ainda não definitivamente identificado, podendo ser burbankita ou carbocernaita (1,2%), calcita magnesiânica (0,9%), monazita (0,9%), esfalerita (0,3%), minerais do supergrupo do pirocloro (0,2%), galena (0,2%) e brucita (0,1%), enquanto os resultados obtidos por MLA indicaram que ankerita (1,0%), isokita (0,8%), anfibólio (0,6%), goethita (0,1%), vermiculita (0,1%), jarosita (0,1%), kukharenkoita (0,1%) e carbocernaita (0,1%) ocorrem como minerais traços. Os valores de porcentagem em massa das análises por MLA não são representativos da amostra como um todo, pois o material analisado neste método não inclui a fração granulométrica menor que 38 µm.

As análises por DRX mostram que monazita e carbonato de ETR, Ba, Ca, Na e Sr estão concentrados na fração de granulometria abaixo de 38 μ m, enquanto fluorapatita está concentrada entre as frações de granulometria 75 e 38 μ m. Pirocloro encontra-se distribuído de forma homogênea nos diferentes intervalos de granulometria (Figura 2).

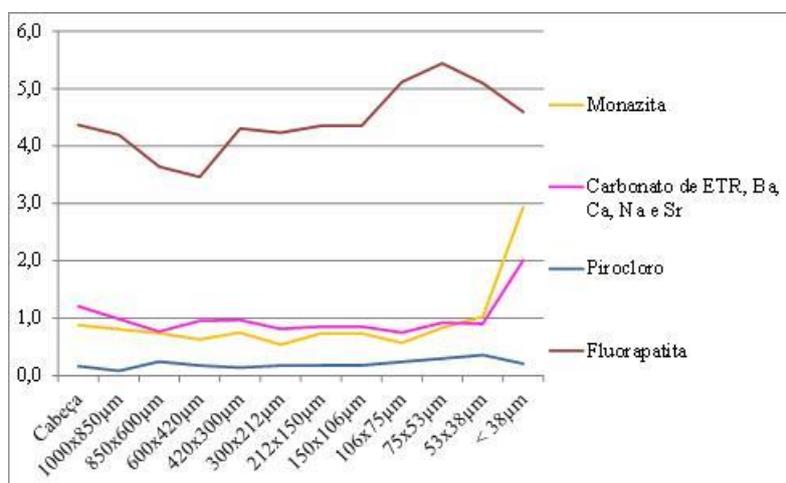


Figura 2: Quantificação das fases minerais pelo método de Rietveld mostrando a distribuição de minerais nos diferentes intervalos granulométricos (% de massa).

A monazita é o principal mineral carreador de elementos terras raras da amostra, contendo mais de 90% do Ce, La e Nd presentes no material estudado, enquanto kukharenkoita, fluorapatita, carbocernaita, e minerais do grupo do pirocloro contêm porcentagens menores destes elementos. O teor de monazita na amostra, medido por MLA, é de 2,94%.

Observação qualitativa da monazita ao MEV demonstra que o mineral em geral é fino (Figura 3). A avaliação do espectro de liberação da monazita (Figura 4) mostra que o mineral ocorre fortemente disseminado na matriz de ganga, e em partículas de baixo teor. Abaixo de 150 μ m começam a se destacar partículas de monazita de mais alto teor (>60%), e monazita liberada. A ganga, por outro lado, libera ao longo de toda a faixa de tamanho avaliada, e é relativamente boa na mais fina (53x38 μ m).

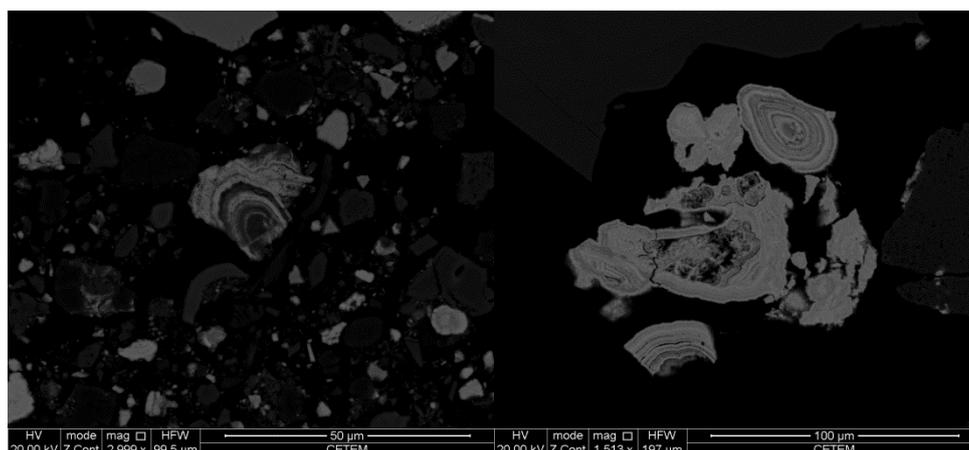


Figura 3: Monazita. Imagem de elétrons retroespalhados.

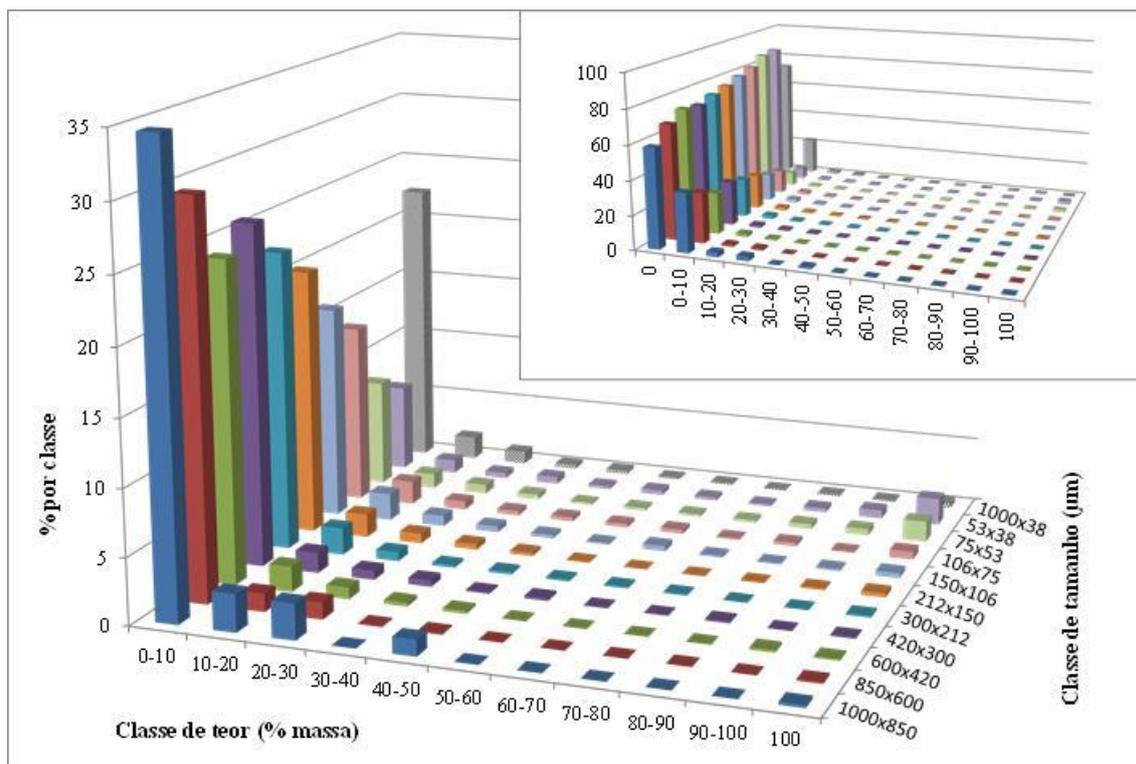


Figura 4: Espectro de liberação de monazita, condicional por tamanho.

5. CONCLUSÕES

As análises mostraram que o principal mineral carreador de elementos terras raras é a monazita, que apresenta melhor liberação nas frações de granulometria menor que 150 µm. Outros minerais carreadores são kukharenkoita, fluorapatita, carbocernaita e minerais do grupo do pirocloro. Os elementos terras raras presentes na amostra foram Ce, La e Nd, que estão concentrados nas frações abaixo de 75µm.

6. AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, aos meus orientadores Reiner Neumann e Felipe Emerson André Alves pela oportunidade de aprendizado e pela paciência e ao CETEM e à toda equipe do laboratório pelo suporte.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- OLIVEIRA, Í. L.; BROD, J. A.; CORDEIRO, P. F. O.; DANTAS, E. L.; MANCINI, L. H. **Insights into the late-stage differentiation processes of the Catalão I carbonatite complex in Brazil: New Sr–Nd and C–O isotopic data in minerals from niobium ores.** *Lithos*, v.274, p. 214-224, 2017.
- WENG, Z.; JOWITT, S. M.; MUDD, G. M.; HAQUE, N.A **Detailed Assessment of Global Rare Earth Element Resources: Opportunities and Challenges.** Society of Economic Geologists, Inc. *Economic Geology*, v.110, pp.1925-1952, 2015.

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS-RARAS EM SOLUÇÕES CONTENDO ÁCIDO CÍTRICO UTILIZANDO ICP-OES

DETERMINATION OF RARE EARTH ELEMENTS IN SOLUTIONS CONTAINING CITRIC ACID USING ICP-OES

Gabriela Pinho Tavares Rittershausen

Aluno de Graduação de Engenharia Química 6º período, Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: agosto de 2017 a julho de 2017
gtavares@cetem.gov.br

Lílian Irene Dias da Silva

Orientador, Química Analítica, D.Sc.
lidias@cetem.gov.br

Ysrael Marrero Vera

Co-orientador, Química, D.Sc.
yvera@cetem.gov.br

RESUMO

Cada vez mais os elementos terras raras (ETR) ganham destaque devido a sua importância na produção de bens de alta tecnologia. Atualmente, uma alternativa para a extração por solvente utilizada nas indústrias é a extração utilizando agentes complexantes como EDTA, ácido cítrico e ácido láctico. Esse método agride menos o meio ambiente e permite separar e purificar uma mistura desses elementos. Dessa forma, torna-se fundamental desenvolver e otimizar métodos analíticos para determinação de ETR, levando em conta essa nova metodologia. No presente trabalho os estudos foram feitos utilizando a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para análise de uma mistura de La, Nd e Pr. As amostras foram diluídas com água ultrapura e com HNO₃ 3% , adicionando ácido cítrico em parte delas. Bons resultados foram obtidos para amostras diluídas em água ultrapura em pH variando de 3 a 4. Enquanto que as amostras com pH em torno de 5 e 6 não obtiveram boas recuperações.

Palavras chave: Elementos terras raras, ácido cítrico, ICP-OES.

ABSTRACT

The rare earth elements (REE) are gaining prominence due to their importance in the production of high technology. Currently, an alternative to solvent extraction, used in industries, is the extraction with complexing agents such as EDTA, citric acid and lactic acid. This method doesn't hurt the environment and also allows the separation and purification of the elements in the mixture. Taking into consideration this new methodology, it is fundamental to develop and optimize analytical methods for determination of REE. In the present work the studies were done using the inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) technique for analysis of a La, Nd and Pr mixture. The samples were diluted with ultrapure water and 3% HNO₃, adding citric acid in some of them. Good results were obtained for samples diluted in ultrapure water at pH ranging from 3 to 4. While the samples with pH around 5 and 6 did not obtain good recoveries.

Keywords: Rare earth elements, citric acid, ICP-OES.

1. INTRODUÇÃO

O aumento de pesquisas envolvendo elementos terras raras (ETR) deve-se principalmente a sua fundamental importância na cadeia produtiva de bens de alta tecnologia. Os ETR são utilizados como matéria-prima para super-ímãs, lasers, radares, cabos de fibra óptica, motores elétricos e equipamentos usados no refino de petróleo. Contudo, apesar da sua relevância, tais elementos são difíceis de serem explorados devido à concentração em que são encontrados na natureza (NAMIBIA RARE EARTHS INC, 2014).

Atualmente, na indústria, a extração por solvente é a técnica mais utilizada para separar, recuperar e purificar os ETR. Para aumentar a seletividade da separação dos ETR leves como La, Nd e Pr, utiliza-se extratantes saponificados. A utilização desse método, todavia, implica numa etapa adicional no processo. Torna-se necessário tratar os efluentes, pois eles contêm elevada concentração de íons sódio, amônio, cálcio ou magnésio. Uma solução para esse problema seria o uso de complexantes como EDTA, ácido cítrico e ácido láctico, por exemplo. Além de melhorar a extração dos ETR eles causam menor dano ao meio ambiente quando comparados aos extratantes saponificados (SCAL; SERUFF; VERA; 2015).

Esses solventes orgânicos funcionam como agentes mascarantes, eles formam complexos estáveis com os ETR, são solúveis em água e não são extraíveis com os cátions potencialmente interferentes ou indesejáveis (ABRÃO;1994). Para que tal extração ocorra da forma correta é importante que haja também um controle do pH. Estudos comprovam que os ETR não são complexados na presença de ácidos carboxílicos não ionizados (SCHOEB; 1965). Em pH variando de 5 até 7 temos a presença dos íons na forma HA^- e HA^{-2} que proporcionam a formação dos complexos com os ETR (FITCH; RUSSELL; 1994). Além disso, quanto menor o tamanho do elemento, maior a sua afinidade com o agente complexante (PIMENTEL;1973).

Dada a importância dessa nova metodologia de extração, torna-se cada vez mais fundamental o estudo de formas de quantificar os ETR presentes nas soluções contendo os complexantes.

2. OBJETIVOS

Desenvolver e otimizar métodos analíticos empregando a técnica de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) para a determinação de lantânio, praseodímio e neodímio em amostras contendo ácido cítrico (AC).

3. METODOLOGIA

3.1. Equipamentos

A determinação dos elementos terras raras foram realizadas no ICP-OES da Horiba Jobin Yvon com vista de observação radial do plasma, modelo Ultima 2 (Longjumeau, França). As condições experimentais são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Condições de operação do ICP-OES.

Parâmetros	
Potência do plasma (W)	1200
Velocidade normal da bomba (rpm)	20
Fluxo do gás do plasma ($L\ min^{-1}$)	12
Fluxo do gás de revestimento ($L\ min^{-1}$)	0,2
Fluxo do gás auxiliar ($L\ min^{-1}$)	0,8
Fluxo de nebulização ($L\ min^{-1}$)	0,02
Pressão de nebulização (bar)	2,5
Modo de análise	Normal
Tempo de transferência (s)	35
Tempo de estabilização (s)	15
Tempo de lavagem (s)	40
Replicatas	3

3.2. Amostras

Os óxidos La_2O_3 , Pr_6O_{11} e Nd_2O_3 foram secos e arrefecidos em um dessecador por 12 horas. Em seguida, em um béquer de 50mL, foram medidas massas de 4g do óxido seco de La, 4g do óxido seco de Nd e 0,968g do óxido seco de Pr. Foram adicionadas algumas gotas de H_2O e 20mL de HCl concentrado. A solução foi aquecida até dissolução completa dos óxidos, transferida quantitativamente para um balão de 200mL e avolumada com H_2O .

Para verificar as concentrações de Nd e Pr na amostra foi utilizado um espectrofotômetro da HACH, modelo DR5000. Para o Nd foi feita uma curva analítica de 0,0106 até 0,1057 mol L^{-1} , utilizando o comprimento de onda de 794nm. Foram feitas cinco medições de absorvância no comprimento de onda citado anteriormente. A partir da equação da reta da curva analítica e utilizando a média das absorvâncias, foi calculada a concentração de Nd presente na amostra. No caso do Pr, a curva analítica foi feita de 0,0060 até 0,0300 mol L^{-1} , utilizando o comprimento de onda de 444nm. Novamente foram feitas cinco medições utilizando a amostra. A partir da equação da reta da curva analítica e utilizando a média das absorvâncias, foi calculada a concentração de Pr presente na amostra.

Para aferir a concentração de La, foi feita uma titulação. Em Erlenmeyer de 50 mL, foram pipetados 2mL da solução, mais 2 gotas do indicador misto, 30mL de água, 2 gotas de xilenol orange e por fim 10 mL de urotropina. A solução de cor vermelha foi titulada até o aparecimento da cor amarela utilizando solução de EDTA (0,05 mol L^{-1}). Como a titulação fornece a concentração de ETR total, as concentrações de Nd e Pr, já conhecidas, foram subtraídas da concentração total para obter a concentração de La.

3.3. Preparo das Amostras

A solução mãe foi diluída 5000 vezes para análise de Nd e La e 2000 vezes para a análise do Pr. Foram analisadas 20 amostras de cada elemento: 5 amostras utilizando água ultrapura, 5 amostras utilizando água ultrapura mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L^{-1} , 5 amostras utilizando HNO_3 3% e 5 amostras utilizando HNO_3 3% mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L^{-1} . As concentrações estudadas encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Concentração (mgL^{-1}) dos ETR

Amostras	1	2	3	4	5
Elementos					
Nd	2,908	5,816	8,724	11,632	14,54
La	2,884	5,768	8,652	11,536	14,42
Pr	1,7415	3,483	5,2245	6,966	8,7075

3.4. Preparo da Curva Analítica

Todas as soluções analíticas foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico. Para cada elemento foram preparadas 4 curvas analíticas: uma utilizando água ultrapura, uma utilizando água ultrapura mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L^{-1} , uma utilizando HNO_3 3% e outra utilizando HNO_3 3% mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L^{-1} . As amostras contendo água ultrapura foram analisadas nas curvas em água ultrapura e em água ultrapura mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L^{-1} . O mesmo processo foi realizado para as amostras em água ultrapura mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L^{-1} . As amostras que continham HNO_3 3% foram lidas nas curvas de HNO_3 3% e HNO_3 3% mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L^{-1} . O mesmo procedimento foi realizado para as amostras de HNO_3 3% mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L^{-1} .

Para o Pr, a curva analítica foi feita utilizando padrões de 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10 mg L^{-1} . Para La e Nd, as curvas analíticas foram feitas utilizando padrões de 1,0; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0 mg L^{-1} . Para o Nd foram usadas 6 linhas de emissão: 386,341; 395,115; 401,225; 406,109; 410,946 e 445,157 nm. Para o La foram utilizadas 5 linhas: 225,676; 333,749; 379,477; 398,852 e 408,671 nm. Para o Pr também foram usadas 6 linhas: 390,843; 405,654; 410,075; 414,311; 511,038 e 525,974 nm.

3.5. Preparo da Amostra de pH=4,71

Em um béquer de 50 mL foram adicionados 32 mL da solução-mãe dos ETR e 3,36g de ácido cítrico. Em seguida, foram adicionadas pérolas de NaOH e a mistura homogeneizada com um agitador magnético. Quando o pH atingiu 4,71 e os sólidos que haviam precipitado se solubilizaram novamente, o processo foi interrompido. Foram analisadas 5 amostras de cada elemento, diluídas com água ultrapura. As diluições para cada elemento seguiram a lógica da Tabela 2. Essas amostras foram analisadas apenas nas curvas de água ultrapura e de água ultrapura mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L⁻¹.

3.6. Medida do pH das Amostras

As amostras analisadas tiveram seu pH medido utilizando um pHmetro da Metrohm, modelo 826 pH mobile. As amostras da solução-mãe diluídas tiveram pH variando de 3,31 até 3,72. As amostras da solução-mãe em pH=4,71 diluídas tiveram pH em torno de 5,85 a 6,00.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Utilizando os resultados obtidos das análises foram calculados os rendimentos. Para esse trabalho serão consideradas boas recuperações entre 95 e 105%. Pela avaliação dos resultados das amostras em HNO₃3% e HNO₃ 3% mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L⁻¹ foi percebido que as recuperações não foram boas para nenhum dos elementos em nenhuma das linhas estudadas. Para as amostras em água ultrapura e água ultrapura mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L⁻¹ foram obtidas melhores recuperações.

Para o Pr as amostras diluídas em água ultrapura tiveram boas recuperações na curva de água ultrapura, tendo as melhores recuperações ocorrido nas linhas 390,843 e 525,974. As amostras diluídas com água ultrapura mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L⁻¹ tiveram também boas recuperações na curva de água ultrapura, tendo as melhores recuperações ocorrido nas linhas 390,843, 405,654 e 525,974. As linhas 410,654 e 414,311 não podem ser utilizadas em misturas contendo La, Nd e Pr.

Para o La as amostras na concentração de aproximadamente 2,9 mgL⁻¹ não tiveram boas recuperações em nenhuma das curvas em água ultrapura. As amostras em água ultrapura com AC tiveram boas recuperações na curva de água ultrapura mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L⁻¹ em todas as linhas e na curva de água ultrapura houve boa recuperação nas linhas 379,477, 398,852 e 408,671. As amostras com água ultrapura tiveram boas recuperações na curva de água ultrapura mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L⁻¹ na linha 398,852 e na curva de água ultrapura as melhores linhas foram 379,477 e 398,852.

Para o Nd as amostras diluídas em água ultrapura e em água ultrapura mais 0,1 mL de AC 1,0 mol L⁻¹ tiveram boas recuperações nas duas curvas de água ultrapura e em todas as linhas estudadas.

As amostras diluídas a partir da solução em pH=4,71 não tiveram boas recuperações para nenhuma das duas curvas em água ultrapura e para nenhuma das linhas estudadas. Tais soluções estavam em pH próximo a 6, logo o AC estava ionizado, proporcionando a formação de complexos com os ETR. Como a curva analítica foi preparada com padrões de ETR não complexados, essa pode ter sido a razão para as baixas recuperações obtidas.

5. CONCLUSÕES

Para a análise da mistura de La, Nd e Pr é necessário utilizar uma curva analítica em água ultrapura, uma vez que, para o Pr, as amostras obtiveram as melhores recuperações nessa curva em questão. Cabe ressaltar que os melhores resultados obtidos foram em pH variando de 3 a 4, então para reprodução desse estudo, é importante manter essa faixa de pH. Para os próximos estudos seria interessante a preparação de uma curva analítica utilizando os ETR complexados (em pH em torno de 5 a 6) para que seja estudado o comportamento desses elementos nessa outra condição.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro dado através das bolsas de iniciação científica, ao CETEM pela oportunidade de concretizar o projeto principalmente a COAM e ao CPMA e também aos meus orientadores Lílian Irene Dias da Silva e Ysrael Marrero Vera.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras (Série tecnologia mineral, 66)**. Rio de Janeiro; 1994.
- FITCH, F. T.; RUSSELL, D.S. **The separation of the rare earths by ion-exchange producers.** *Canadian Journal of Chemistry*, 1994, p. 363-371.
- NAMIBIA RARE EARTHS INC. **How Are Rare Earths Used?** Disponível em: <<http://www.namibiarareearths.com/rare-earths-industry.asp>>. Acesso em: 29 de junho de 2017.
- PIMENTEL, E. A. **Separação e análise dos elementos lantanídeos**. Minas Gerais, 1973.
- SCAL, M. L. W, SERUFF, L. A., VERA, Y. In: XXVI ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 2015, Poços de Caldas, Brasil. **Comparação entre a saponificação de extratante e a adição de ácido láctico usados na separação de didímio de lantânio a partir da técnica de extração por solvente**. 2015
- SCHOEB, V. R. **The stability constants of rare-earths with some carboxylic acids**. Iowa, 1965.

CONTRIBUIÇÃO DAS USINAS DE BENEFICIAMENTO NA SUSTENTABILIDADE DE MINAS

THE CONTRIBUTION OF ORE PROCESSING PLANTS IN THE SUSTAINABILITY OF MINES

Gabrielle Barbosa da Silva

Aluna de Graduação da Geologia 7º período, UERJ
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: Fevereiro de 2017 a julho de 2017
gbarbosa@cetem.gov.br

Carlos Cesar Peiter

Orientador, Eng. Metalúrgico, D.Sc.
cpeiter@cetem.gov.br

RESUMO

O presente trabalho se propõe verificar a contribuição específica das usinas de beneficiamento mineral à sustentabilidade de minas usando os indicadores propostos por Viana (2012) em sua tese intitulada “Avaliando Minas: índice de sustentabilidade da mineração (ISM)”. Por sua vez, os indicadores mais relevantes ao serem posicionados na Matriz de Sustentabilidade (Peiter & Villas Boas, 2008) dão dimensão à importância das operações individuais da mina, do beneficiamento, de ambas integradas e destaca a importância da gestão do empreendimento como um todo. Assim se pode avaliar a contribuição individual da sustentabilidade da usina de beneficiamento em comparação ao conjunto mina/usina. Além disso, conclui-se que a análise de risco precisa ser melhor interpretada e ponderada pelos indicadores relativos às unidades operacionais para que lhes seja atribuída sua real importância.

Palavras chave: usina de beneficiamento, índice de sustentabilidade de minas, matriz de sustentabilidade.

ABSTRACT

This work aims to evaluate the specific contribution of ore processing plants to mines sustainability using the set of indicators proposed by Viana (2012) in his doctoral thesis entitled “Evaluating mines: mining sustainability index (MSI)”. On the other hand, such minerals dressing plants indicators fulfilling the Sustainability Matrix (Peiter & Villas Boas, 2008) allows weighting the importance of individual operations of the mine, of the processing unit, of both combined, and highlights the relevance of the management of an enterprise. As a result, it is possible to show the individual contribution of the processing units in comparison to the entire mining/processing site. In conclusion, the risk analysis needs to be interpreted and weighted by the indicators related to the operational units in order to provide its real importance.

Keywords: ore processing plant, mines sustainability index, sustainability index.

1. INTRODUÇÃO

A exploração mineral é percebida como uma atividade hostil ao meio ambiente e têm sofrido pressões para que siga um modelo sustentável. Nesse contexto, a avaliação do desempenho econômico, social e ambiental dos empreendimentos minerais através de indicadores de sustentabilidade torna-se cada vez mais necessária, incentivando o desenvolvimento de métodos de análise e acompanhamento, dentre eles o *Global Reporting Initiative* (GRI) e o Índice de Sustentabilidade da Mineração –ISM (Viana, 2012).

Baseado na metodologia da Matriz de Sustentabilidade (PEITER e VILLAS BÔAS, 2008), o trabalho busca, a partir do ISM, apresentar a influência de diferentes setores operacionais no quadro final de sustentabilidade de uma mina.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo, a partir da realização de um exercício sobre a proposta de indicadores de sustentabilidade para a mineração, o índice de sustentabilidade da mineração – ISM (Viana, 2012), interpretar a influência das instalações e operações das minas, das usinas de beneficiamento, bem como o comportamento da gestão do empreendimento sobre esses indicadores e, observar suas contribuições ao balanço final de sustentabilidade, em especial no sentido de verificar a contribuição das atividades do beneficiamento mineral.

3. METODOLOGIA

Para o estudo foram utilizados como referência os indicadores propostos por Viana (2012) em sua tese intitulada “Avaliando Minas: índice de sustentabilidade da mineração (ISM)” (Tabela 1).

Tabela 1: Indicadores do Índice de Sustentabilidade da Mineração - ISM .(Viana ,2012).

Econômicos	Sociais	Ambientais
E1 Rentabilidade	S1 Responsabilidade Social	A1 Licença Ambiental
E2 Propriedade das Terras	S2 Desempenho Socioambiental	A2 Condicionantes do Licenciamento
E3 Características da Jazida	S3 Saúde e Segurança	A3 Pendência Ambiental Normativa
E4 Pesquisa e Desenvolvimento	S4 Acidentes de Trabalho	A4 Estruturação Ambiental
E5 Salário Médio	S5 Multas Trabalhistas	A5 Certificação Ambiental
E6 Vulnerabilidade Econômica do Minério	S6 Qualificação Profissional	A6 Ações Ambientais
E7 Impacto Econômico do Passivo Ambiental	S7 Taxa de Rotatividade	A7 Multas Ambientais
E8 Descomissionamento Econômico da Mina	S8 Sindicalização	A8 Passivo Ambiental
E9 Riscos Econômicos do Bem Mineral	S9 Benefícios Trabalhistas	A9 Estéril
E10 Riscos Econômicos de Acidentes na Gestão	S10 Participação Feminina	A10 Rejeito
E11 Riscos Econômicos do Transporte de Minério	S11 Participação de Trabalhadores Locais	A11 Reaproveitamento de Estéril/Rejeito
E12 Riscos Econômicos de Fatores Socioambientais	S12 Descomissionamento Social da Mina	A12 Gestão de Resíduos Sólidos
E13 Riscos Econômicos da Existência de Comunidades	S13 Atuação Sociopolítica	A13 Intensidade e Gestão Hídrica
E14 Fornecedoros Locais	S14 Comunicação Social	A14 Intensidade e Gestão Energética
E15 Renda	S15 Percepção da Mineração	A15 Gestão da Emissão de GEE
E16 Impostos	S16 Empregos	A16 Descomissionamento Ambiental da Mina
E17 CFEM	S17 Desempenho Social do Município Minerador	A17 Reabilitação de Áreas Degradadas
E18 Alternativas Econômicas Pós-Exaustão	S18 Desenvolvimento Municipal	A18 Preservação de Áreas Verdes
E19 Desempenho Econômico do Município Minerador	S19 Concentração de Renda e Pobreza	A19 Impacto em APP
E20 PIB Municipal Per Capita	S20 IDHM	A20 Reserva Legal
		A21 Política de Proteção da Biodiversidade Interna
		A22 Política de Proteção da Biodiversidade Externa
		A23 Gestão da Emissão Efluentes Líquidos
		A24 Gestão da Emissão Particulados
		A25 Gestão da Emissão Ruidos e Vibração
		A26 Gestão Ambiental Participativa
		A27 Atuação Ambiental
		A28 Impacto Visual
		A29 Plano Diretor e Agenda 21 Local
		A30 Características Ambientais do Município

Para efetuar a análise aqui proposta, um empreendimento hipotético mineiro será dividido em três segmentos principais que atuam conjuntamente para que o mesmo se realize: a mina, o beneficiamento e a gestão do empreendimento. Através da descrição dos indicadores do ISM, foi realizada uma avaliação do grau de responsabilidade exercido pelos três segmentos acima descritos sobre tais indicadores, sendo estes, então, qualificados como: de predominante

responsabilidade da mina (Mina), de maior responsabilidade da usina de beneficiamento (Beneficiamento), de responsabilidade compartilhada de ambos segmentos (Mina + Beneficiamento), ou dependente da gestão integrada do empreendimento (Gestão). A partir dessa análise inicial, os indicadores foram posicionados numa Matriz de Sustentabilidade baseada na proposta original (Peiter & Villas-Boas, 2008) que adotou o modelo mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Matriz de sustentabilidade com indicadores segundo grau de responsabilidade dos segmentos operacionais Mina, Usina e Gestão.

Dimensão dos Indicadores Setor Contribuinte	Econômica	Social	Ambiental
Mina	E3, E7, E8	-	A9, A16, A19, A20, A28
Usina de Beneficiamento	-	-	A10, A14
Mina + Beneficiamento	E10, E11	S4	A1, A5, A7, A8, A11, A13, A17, A18, A23, A24, A25,
“Caso a Caso”	E1, E2, E4, E5, E6, E9, E12 E13, E14, E15, E16, E17, E18, E19, E20	S1, S2, S3, S5, S6. S7, S8, S9, S10, S11, S12, S13, S14, S15, S16, S17, S18, S19, S20	A2, A3, A4, A6, A12, A15, A21, A22, A26, A27, A29, A30

O método de avaliação da contribuição dos segmentos Mina, Beneficiamento, Mina + Beneficiamento e Gestão aos indicadores, bem como o entendimento dos autores sobre seus posicionamentos na Matriz de Sustentabilidade é exemplificado a seguir, para ilustrar o exercício realizado para os indicadores das dimensões econômica e ambientais mais identificados com a operação da mina e do beneficiamento mineral:

- **E10 Riscos Econômicos de Acidentes na Gestão:** O índice leva em consideração diferentes instalações, produtos e processos que possam oferecer um risco, como existência de barragens, de planta de beneficiamento, de pilhas de estéril e/ou rejeito, de cavas com taludes de alta inclinação e outras situações, assim como sua adequação a normas técnicas, estudos, auditorias e acidentes graves ocorridos nos últimos dez anos. Analisando os valores atribuídos a cada quesito deste indicador, pode-se dizer que o mesmo está diretamente relacionado às instalações da mina (ex.: cava, pilha de estéril) e da usina de beneficiamento (ex. barragens, pilha de rejeito), com uma contribuição aproximadamente de mesma importância de ambas.

- **A10 Rejeito:** Esse quesito avalia a relação rejeito/produto e as condições de disposição. Como o rejeito é gerado no processo de separação do material de interesse da porção mineralizada da rocha por processos físicos e químicos na usina de beneficiamento, sua avaliação relaciona-se inteiramente às atividades de beneficiamento.

- **A11 Reaproveitamento de Estéril/Rejeito:** Esse parâmetro avalia o percentual de reaproveitamento desses materiais para diversas finalidades. Como mencionado acima, o estéril e o rejeito são descartes gerados em diferentes processos e etapas, e relacionados intrinsecamente a mina e a usina de tratamento, respectivamente. Portanto, a responsabilidade desse indicador cabe aos dois segmentos igualmente.

- **A13 Intensidade e Gestão Hídrica:** Trata-se de um importante indicador, o qual busca aferir a intensidade e gestão hídrica da unidade operacional, mediante o somatório dos três parâmetros: consumo de água por tonelada de produto; redução/aumento de uso de água anual; e razão entre água nova e água reciclada consumida. No geral, o processo de beneficiamento tende a contribuir mais para o consumo devido ao elevado gasto nos processos de moagem, flotação e disposição do rejeito, porém a mina pode ter de bombear grandes volumes de água também. Logo, cabe responsabilidade a ambos segmentos

- **A14 Intensidade e Gestão Energética:** Este indicador é calculado por três parâmetros: consumo de energia por tonelada de produto; redução/aumento anual do consumo de energia por tonelada de produto; e razão entre a energia fóssil e a energia renovável consumida. Sabe-se que o maior uso de energia, comumente, está relacionado à etapa de moagem de minério na usina de beneficiamento, cabendo, portanto, a esse segmento o predomínio da contribuição.

- **A23 Gestão da Emissão de Efluentes Líquidos:** Este indicador pode ser avaliado de duas maneiras: um modo mais objetivo, relacionado às ações da empresa, ou um modo mais subjetivo, ligado à percepção da população sobre o problema. No que diz respeito às operações técnicas, tanto a mina como o beneficiamento podem ser responsabilizadas pela emissão.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o posicionamento dos setenta indicadores do ISM na matriz de sustentabilidade adaptada (Tabela 2), estabeleceu-se, então, que quarenta e seis estão ligados predominantemente ao segmento de gestão do empreendimento, quatorze à mina e ao beneficiamento de forma compartilhada, oito mais exclusivos à mina, e dois apenas ao beneficiamento (Gráfico 1). Todavia se observa que, apesar do número de indicadores relacionados estritamente ao beneficiamento ser o menos significativo - dois indicadores de contribuição exclusiva e doze de influência compartilhada -, dois deles, “E10 - Risco econômico de acidentes de gestão” e “A23 - Emissão de efluentes líquidos”, estão dentre os que retratam os mais elevados riscos operacionais que podem interromper de forma abrupta, temporária ou mesmo inviabilizar o empreendimento mineiro. Um exemplo recente foi o caso do rompimento da barragem de Fundão da empresa Samarco, que provocou um desastre de imensas proporções com impactos em todas as dimensões paralisando o funcionamento de todo empreendimento por anos.

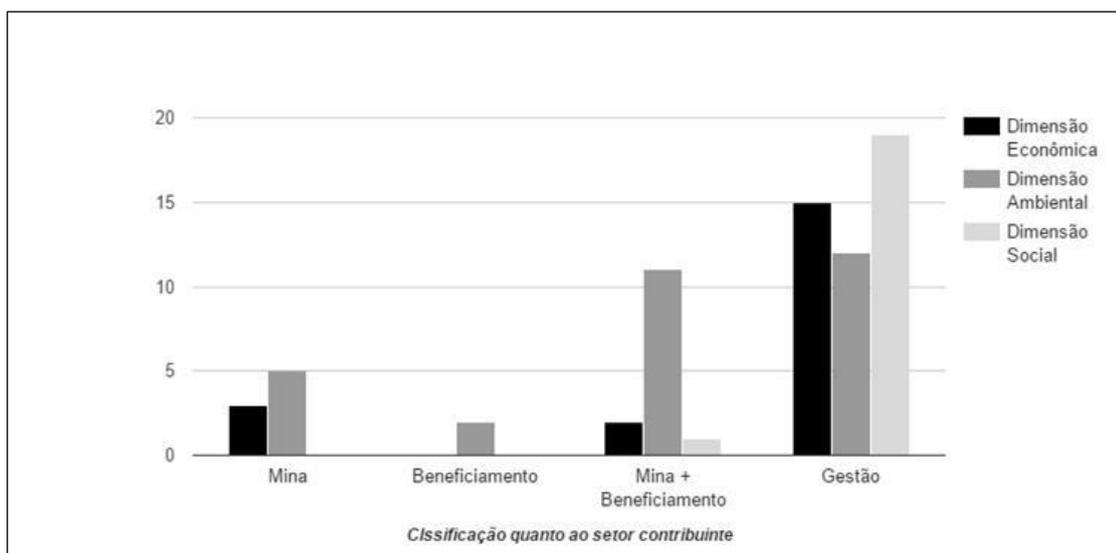


Gráfico 1: Distribuição dos indicadores na Matriz de Sustentabilidade.

5. CONCLUSÕES

Conclui-se que a gestão integrada de qualquer empreendimento mineral predomina como principal responsável pelo seu equilíbrio sócioambiental, o que está bem demonstrado pelos indicadores do ISM na Matriz de Sustentabilidade apresentada. Todavia, o exercício aqui realizado ressalta a necessidade que sejam propostos pesos diferentes, a partir de metodologias de análise de riscos, aos indicadores mais sensíveis das operações e instalações que se propõe avaliar. Sendo assim, sugere-se um estudo complementar ao ISM com o objetivo de destacar os indicadores que podem afetar de forma mais direta e definitiva o empreendimento, o que certamente aumentaria a contribuição tanto das atividades, como das tecnologias adotadas pelas usinas de beneficiamento.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM e ao CNPq pela bolsa de iniciação científica. Ao meu orientador Dr. Carlos C. Peiter.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BORATTO, M. Avaliando Minas: índice de sustentabilidade da mineração (ISM). [Tese de Doutorado]. Centro de Desenvolvimento Sustentável da Universidade de Brasília, Brasília; 2012.
- PEITER, C. C.; Villas Bôas, R. C. Mineral production clusters evaluation through the sustainability matrix. CETEM. Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/series_sed/sed-75.pdf> Acesso em: 26 abril, 2017.

**USO DE BIOMASSA DE MICROALGAS PARA BIOSORÇÃO DE
ELEMENTOS TERRAS-RARAS**
**USE OF MICROALGAE BIOMASS FOR BIOSORPTION OF RARE-EARTH
ELEMENTS**

Gisele Petronilho Heidelmann

Aluno de Graduação de Ciências Biológicas 5º período, UNIGRANRIO
Período PIBIC/CETEM: Setembro de 2016 a Julho de 2017
gheidemann@cetem.gov.br

Ellen Cristine Giese

Orientadora, Química, D.Sc.
egiese@cetem.gov.br

Sílvia Gonçalves Egler

Co-Orientadora, Bióloga, M.Sc.
segler@cetem.gov.br

RESUMO

Os elementos terras-raras (ETRs) compreendem diferentes elementos químicos que possuem grande semelhança entre propriedades químicas e físicas. Os métodos padrões de separação e recuperação desses elementos enfrentam grandes desafios e podem ser substituídos por métodos mais eficientes e sustentáveis, como o uso de biomassa de macro- ou microalgas as quais vêm sendo estudadas como alternativas potenciais para a concentração e separação de ETRs. Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho da biomassa das microalgas *Chlorella vulgaris* e *Ankistrodesmus falcatus* na biossorção de Lantânio (La), visando à recuperação de ETRs. De acordo com os resultados obtidos, observou-se que a biossorção de La foi influenciada pelo pH inicial de cada ensaio. O desempenho de biossorção para *C. vulgaris* foi maior em valores de pH mais ácido (pH inicial 3,0), enquanto a *A. falcatus* teve melhor eficiência em pH neutro (pH inicial 7,0). Uma vez que os pontos de carga zero foram determinados com valores de pH 5,59 e 6,14, para cada microalga citada respectivamente, pode-se concluir que a superfície celular da microalga *C. vulgaris* estaria carregada positivamente e a da *A. falcatus* estaria carregada negativamente nas condições de ensaio supracitadas, resultando em mecanismos diferentes de adsorção dos íons La em solução. Os ensaios também revelaram a capacidade de biossorção de La pela biomassa de *C. vulgaris* e *A. falcatus*, as quais apresentaram valores de 92,38% e 89% de biossorção, respectivamente, quando em contato com soluções mais diluídas (15 ppm).

Palavras chave: Lantânio, biossorção, microalgas.

ABSTRACT

Rare earth elements (ETRs) comprise different chemical elements that have great similarity between their chemical and physical properties. The conventional methods of separation and recovery of these elements presents some challenges and can be replaced by more efficient and sustainable methods such as the use of macro- or microalgae biomass which have been studied as potential alternatives for the concentration and separation of ETRs. Therefore, the main aim of this work was to evaluate the biomass performance of the microalgae *Chlorella vulgaris* and *Ankistrodesmus falcatus* in Lanthanum (La) biosorption, aiming at the recovery of ETRs. According to the results obtained, it was observed that La biosorption was influenced by the initial pH of each assay. The biosorption performance for *C. vulgaris* was higher at pH values more acidic (initial pH 3.0), while *A. falcatus* had better efficiency at neutral pH (initial pH 7.0). Once the zero points charge were determined at pH values of 5.59 and 6.14, for each microalga cited respectively, it can be concluded that the cell surface of the *C. vulgaris* microalgae would be positively charged and that of *A. falcatus* would be negatively charged under the above test conditions, resulting in different adsorption mechanisms of ions in solution. The assays also revealed the biosorption capacity of La by the biomass of *C. vulgaris* and *A. falcatus*, which presented values of 92.38% and 89% of biosorption, respectively, when in contact with more dilute solutions (15 ppm).

Keywords: Lanthanum, biosorption, microalgae.

1. INTRODUÇÃO

Os elementos terras-raras (ETRs) correspondem a um grupo de 17 elementos químicos, onde 15 são do grupo dos Lantanídeos, iniciando pelo Lantânio (La) e indo até o Lutécio (Lu), presentes no grupo IIIB da Tabela Periódica e dois metais de transição, Ítrio (Y) e Escândio (Sc). Os ETRs estão inclusos em minerais dos grupos da bastnaesita, monazita, argilas iônicas portadoras de ETRs e xenotímio. Estes elementos estão presentes em produtos químicos, metalúrgicos, óticos, eletrônicos e cerâmicos (DE ANDRADE, 2014).

Uma ampla diversidade de minérios pode conter ETRs. O Brasil é responsável por gerar cerca de 550 toneladas de óxidos de ETRs distribuídas por reservas localizadas nos estados de Minas Gerais (MG) e do Rio de Janeiro (RJ) que somam cerca de 31 mil toneladas de metais contidos e reservas minerais ainda não exploradas, localizadas nos municípios de Presidente Figueiredo (AM) e de Catalão (GO) (ROCIO *et al.*, 2012).

Apesar de serem abundantes, os minerais portadores de ETRs podem ser de difícil extração, tóxicos, poluentes, e, em alguns casos, radioativos, o que encarece sua produção. Sua extração pode causar grande impacto ambiental, visto que além de causar o desgaste do solo, os resíduos gerados durante a extração podem contaminar lençóis freáticos (SILVA, 2007).

Desta forma, o uso de biomassa de microalgas vem sendo estudado como mecanismo alternativo viável em processos de metalurgia extrativa para a recuperação de metais. No mecanismo de bio-sorção ocorre a remoção de metais por sua ligação passiva em organismos ativos ou inativos, onde o metal se prende a biomassa por meio das propriedades químicas de seus revestimentos celulares. Nas microalgas, o envoltório celular é formado por uma diversidade de polissacarídeos e proteínas (DE OLIVEIRA, 2011; GIESE *et al.*, 2016).

Visando a viabilidade no emprego de bio-sorventes na recuperação de ETRs, o presente trabalho aborda um estudo sobre o uso de biomassa das microalgas *Chlorella vulgaris* e *Ankistrodesmus falcatus* (clorofíceas unicelulares) na bio-sorção de Lantânio (La), objetivando a potencial recuperação de metais, minimizando resíduos e custos.

2. OBJETIVOS

A presente pesquisa teve como objetivo avaliar o potencial do uso de biomassa das microalgas *Chlorella vulgaris* e *Ankistrodesmus falcatus* na bio-sorção do Lantânio.

3. METODOLOGIA

3.1. Organismos Teste e seu Cultivo

Foram usadas nesse estudo as microalgas *C. vulgaris* e *A. falcatus*, duas espécies de microalgas clorofíceas unicelulares nativas de regiões dulcícolas que tiveram seu inóculo fornecido pelo Laboratório de Avaliação e Promoção da Saúde Ambiental (LAPSA) - Instituto Oswaldo Cruz (IOC/Fiocruz) - Rio de Janeiro (RJ), Brasil e desde então são cultivadas com base na Norma ABNT NBR 12648 (2011) no laboratório de ecotoxicologia mineral (LECOMIN) do CETEM. As algas foram cultivadas em meio L.C. Oligo, utilizado para manter o crescimento ideal das culturas. De 15 em 15 dias, as algas cultivadas em um tubo de vidro de 50 mL foram transferidas para outros dois tubos de 50 mL, deixando uma pequena quantidade de reserva. O material do outro tubo foi transferido para um erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL de meio L.C. Oligo novo, e o erlenmeyer antigo de 250 mL foi vertido para um erlenmeyer de 2L, contendo 1 litro de meio L.C. Oligo.

O cultivo das algas foi mantido em incubadora B.O.D. 411D da marca Nova Ética com temperatura regulada em $25 \pm 2^\circ\text{C}$, com fotoperíodo constante de 2000lux e aeração constante. Diariamente os erlenmeyer eram agitados para que as algas se mantivessem em suspensão, durante 7 dias (período de crescimento exponencial) quando então era realizada a nova troca. A troca foi realizada com a passagem de 100 mL do cultivo antigo para um novo meio, que se torna um novo cultivo. O cultivo antigo foi então centrifugado em oito tubos falcon, contendo 50 mL de microalga, ou quando necessário, água tipo 2, durante 10 minutos a 5000 rotações por

minuto. O sobrenadante foi retirado e a alga ressuspensa em água deionizada. Em seguida, a concentração de células algáceas foi contabilizada em câmara de Neubauer e prontamente introduzida em recipientes plástico de 80 mL. As amostras foram então congeladas e posteriormente liofilizadas para serem utilizadas como biomassa bioSORVENTE.

3.2. Experimentos de BioSORÇÃO de La

Os experimentos a seguir possuem a mesma base metodológica, podendo apresentar alterações, características de cada experimento. A metodologia base consiste na pesagem de 50 mg de biomassa em balança de precisão da marca Bel Engineering, deposição da mesma em erlenmeyers de 250 mL, juntamente a 50 mL de solução de La medidas em proveta graduada de vidro, que após serem mantidos em Incubadora Shaker 430 da marca Ethicktechnology com temperatura de 30°C e rotação de 85 rpm durante determinado tempo, foram centrifugados em centrífuga refrigerada da marca Eppendorf modelo 5810-R em tubos falcon durante 20 minutos a 4000 rpm e após a retirada do sobrenadante do centrifugado, foi introduzido em recipientes plásticos de 80ml identificados, que foram levados para análise na Coordenação de Análises MineraiS (COAMI/CETEM). A determinação da concentração final de La em solução foi realizada utilizando espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP-OES).

3.3. Experimento dos 11 Pontos com Biomassa de *C. vulgaris* e *A. falcatus*

Preparou-se 100 mL de solução aquosa de NaCl 0,1mol/L sob 11 diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11), ajustando-as com soluções de HCl ou NaOH 0,1 M. Foram pesados 20 mg de biomassa de microalga e distribuídos em erlenmeyers de 250 mL, adicionando-se 20 mL da solução correspondente a cada pH. Os frascos foram mantidos sob agitação de 100 rpm a 25°C durante 24 horas em Incubadora Shaker 430. Após este período, o valor de pH final foi aferido e utilizado para a determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ).

3.4. Avaliação de Diferentes pH para BioSORÇÃO de La por *C. vulgaris* e *A. falcatus*

Esse experimento foi realizado com base na metodologia do item 3.3. com as algumas mudanças. Em balão volumétrico de 1L, adicionou-se 3 mL de solução de terras raras 5g/L e avolumou-a com água deionizada. Em seguida, separou-se 300 mL dessa solução em 3 béqueres, cada um com 300 mL e com NaOH e HNO₃, ajustou-se cada béquer para o valor do pH 3, 5, 7 que em duplicata foi vertido em cada erlenmeyer de 250 mL, totalizando 12 erlenmeyers, mantidos por 1 hora de contato em Incubadora Shaker 430.

3.5. Isotermas de BioSORÇÃO de La para *C. vulgaris* e *A. falcatus*

O experimento foi feito seguindo a metodologia base do item 3.3., com alterações onde as biomassas foram distribuídas em 20 frascos de Erlenmeyer e em seguida, adicionou-se 100 mL de solução contendo diferentes concentrações de La (mg/L): 15, 30 50, 75 e 100 com pH 5,0, sendo mantidas em agitação de 100 rpm durante 60min em Incubadora Shaker 430.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Determinação do Ponto de Carga Zero

O procedimento de Ponto de Carga Zero (PCZ) indica o valor de pH no qual o bioSORVENTE possui carga eletricamente nula. O pH do meio se relaciona com a disponibilidade dos grupos funcionais de se ligarem aos elementos de terras-raras. Quando o pH do meio se encontra menor que o pH PCZ, a superfície encontra-se carregada positivamente, devido a ocupação dos sítios de contato da alga por cátions (tais como H⁺) e, quando o meio se encontra maior que o pH PCZ, a superfície encontra-se carregada negativamente, devido a ocupação dos sítios de contato por ânions (tais como OH⁻).

A Figura 1 apresenta a comparação entre o pH inicial e o final das soluções e, através do gráfico, é possível observar que o PCZ para as microalgas *C. vulgaris* e *A. falcatus* apresenta valores próximos, de 5,59 e 6,14, respectivamente, o que indica que abaixo desses valores a superfície celular delas estariam carregadas positivamente e acima desse valor estariam carregadas negativamente.

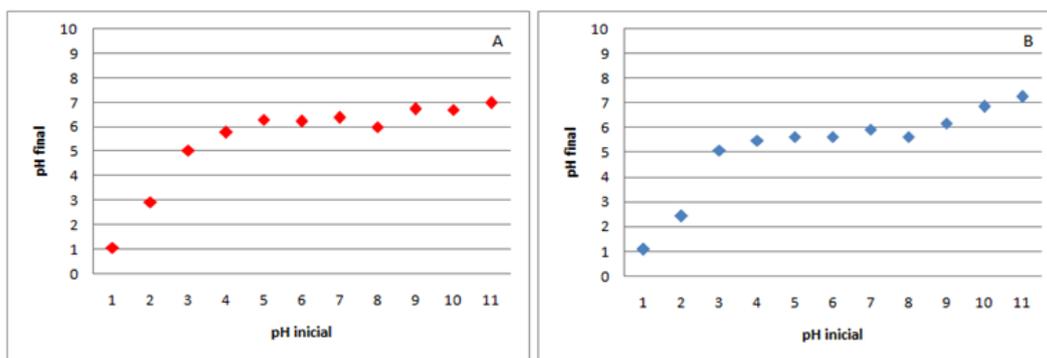


Figura 1: Curva para determinação do ponto de carga zero (PCZ) para a biomassa liofilizada das microalgas *Ankistrodesmus falcatus* (A) e *Chlorella vulgaris* (B).

4.2. Avaliação de Diferentes pH Inicial na Bissorção de La pelas Microalgas

De acordo com a Tabela 1, é possível avaliar que os ensaios realizados com a biomassa da microalga *C. vulgaris* alcançaram maior rendimento na remoção de La quando expostos à valores de pH inicial mais ácidos. Segundo KANO (2013 *apud* GIESE *et al.* 2016), os experimentos com as algas *S. hemiphyllum*, *S. duby* e *U. pertusa* também apresentaram melhor eficiência quando expostas a soluções com pH ácido. Por outro lado, os ensaios com a biomassa de *A. falcatus* apresentaram melhor rendimento de bissorção quando em valores de pH inicial neutro. Este comportamento também foi observado para a bissorção de ítrio pela alga *Anacystis nidulans* (LIU; CHEN, 1990).

Tabela 1: Porcentagens de bissorção (%) de La pelas biomassas liofilizada de *C. vulgaris* e *A. falcatus* em diferentes valores de pH inicial.

Biomassa	Ankistrodesmus falcatus			Chlorella vulgaris			
	pH inicial	7,0	5,0	3,0	7,0	5,0	3,0
Bissorção (%)		84,03 ±5,89	70,49 ±10,31	69,10 ±9,33	72,22 ±1,96	88,89 ±3,93	97,33 ±0,74

4.3. Isotermas de Bissorção de La para *C. vulgaris* e *A. falcatus*

Na Tabela 2 constata-se que as microalgas *C. vulgaris* e *A. falcatus* obtiveram maior eficiência na bissorção de La quando estas estavam em concentrações mais diluídas (15mg/L), observando-se a remoção de 92,38% e 89%, respectivamente, de La. Enquanto que em concentrações maiores, de 75 e 100 mg/L, as microalgas apresentaram baixo rendimento na remoção do La, com porcentagens de 25,07% e 29,30% para *C. vulgaris* e 44,84% e 31,67% para *A. falcatus*, respectivamente.

Tabela 2: Capacidades de bissorção e % de diferentes concentrações iniciais de La ($C_{inicial}$) para a biomassa liofilizada de *C. vulgaris* e *A. falcatus*.

Ankistrodesmus falcatus			Chlorella vulgaris		
Bissorção (%)	Q (mg/g)	$C_{inicial}$ (mg/L)	Bissorção (%)	Q (mg/g)	$C_{inicial}$ (mg/L)
89,00 ±6,13	0,63 ±0,01	15,0	92,38 ±0,42	0,45 ±0,00	10,1
62,75 ±3,66	0,79 ±0,01	25,1	94,96 ±0,00	0,58 ±0,00	12,3
35,32 ±0,70	0,68 ±0,00	40,2	43,25 ±9,03	0,83 ±0,05	41,5
25,07 ±0,31	0,64 ±0,05	69,2	44,84 ±10,94	1,14 ±0,17	69,8
29,30 ±4,67	1,43 ±0,06	100,0	31,67 ±0,54	1,37 ±0,01	91,1

5. CONCLUSÕES

As respostas obtidas demonstraram a capacidade de bio sorção de La pela biomassa liofilizada das microalgas *Chlorella vulgaris* e *Ankistrodesmus falcatus*. Os resultados também comprovam que seus desempenhos no processo de bio sorção são influenciados pelo pH e pela concentração de ETRs da solução.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pelo apoio financeiro; Ao CETEM, pela infraestrutura; à Tamine Roldão e Cristiana Lima do LACOMIN, pelo tempo dedicado a este trabalho; a toda equipe da COAMI, pelo tempo dedicado as análises desse trabalho; a Grace Maria de Britto, Luciano Borges e Ronan Erbe por toda a ajuda durante a realização do trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, R. H. P. D. **Sumário Mineral - Departamento Nacional de Produção Mineral**, Brasília, v. 34, p.123-124, dez. 2014.
- BRASIL, **ABNT NBR 12648 - Associação Brasileira de Normas técnicas- Ecotoxicologia aquática - toxicidade crônica - método de ensaio com algas (Chlorophyceae)**, ed. 3, 2011.
- GIESE, E. C.; MAGALHÃES, D. P.; EGLER, S. G. Bio sorção de Elementos de Terras-Raras. **Série Tecnologia Ambiental**, Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, p. 9-40, 2016.
- LIU, H. H.; CHEN, W. L.; WU, J. T. Sorption of strontium-90 and yttrium-90 by *Anacystis cells*. **Science of the Total Environment**, v.91, p.275-282, 1990.
- OLIVEIRA, R. C. D. Bio sorção de terras-raras por *Sargassum* sp.: estudos preliminares sobre as interações metal-biomassa e a potencial aplicação do processo para a concentração, recuperação e separação de metais de alto valor agregado em colunas empacotadas. **UNESP – Universidade Estadual Paulista Instituto de Química - Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia**, Araraquara, p.27- 45, 2011.
- ROCIO, M. A. R.; LANDIM, P.S.; CARDOSO, J.G.R. **Terras-raras: situação atual e perspectivas**. **BNDES Setorial**, n.35, p.369-420, 2012.
- SILVA, J. P. S. Impactos ambientais causados por mineração. **Revista Espaço da Sophia**, v.8, p.1-13, 2007.

**ENSAIOS PRELIMINARES DE CARACTERIZAÇÃO E
BIOSOLUBILIZAÇÃO DE UMA AMOSTRA DE NÍQUEL LATERÍTICO**

**PRELIMINARY CHARACTERIZATION AND BIOSOLUBILIZATION OF A
LATERIC NICKEL SAMPLE**

Hannah Lima Carpen

Aluna de Graduação da Engenharia Química, 4º período, UFF
Período PIBIC/CETEM: setembro de 2016 a julho de 2017
hcarpen@cetem.gov.br

Ellen Cristine Giese

Orientador, Química, D.Sc.
egiese@cetem.gov.br

RESUMO

Os depósitos de níquel laterítico constituem 70% das reservas do metal. Como as técnicas convencionais possuem desvantagens econômicas e ambientais, faz-se necessário uma busca por rotas alternativas para a solubilização desse minério. Nesse trabalho, a bactéria heterotrófica *Bacillus subtilis* é utilizada em ensaios para a solubilização de uma amostra de níquel laterítico brasileiro. Após a britagem, moagem e homogeneização do minério foram feitas classificações granulométrica, indicando que a concentração de níquel não varia com o tamanho das partículas, e mineralógica, por difração de raio X, indicando que há 1,1% de NiO na amostra que é constituída basicamente de SiO₂ e MgO. As análises por microscopia eletrônica de varredura indicam que a goethita é a principal fase portadora de Níquel. Os experimentos de biossolubilização comprovam que, após 1 semana, os meios com 0,25% (m/v) de níquel laterítico solubilizaram 8,1% de Ni. Já quando o minério foi pré-tratado em um forno micro-ondas durante 1 minuto, a solubilização da mesma concentração de níquel laterítico foi de 26,38%, após 2 semanas. A partir dos resultados, pode-se concluir que os ensaios preliminares estão sendo eficientes.

Palavras chave: Níquel laterítico, biossolubilização, *Bacillus subtilis*, micro-ondas.

ABSTRACT

Lateritic nickel deposits are 70% of the metal's reserves. It is necessary to search for alternative routes for solubilization of this ore, because the conventional techniques have economic and environmental disadvantages. In this work, the heterotrophic bacterium *Bacillus subtilis* is used in tests for the solubilization of a sample of Brazilian lateritic nickel. After crushing, grinding and homogenization of the ore, was done granulometric analysis, indicating that the nickel concentration does not vary with particle size, and X-ray fluorescence analysis, indicating that there is 1.1% NiO in the sample that is essentially made of SiO₂ and MgO. Scanning electron microscopy analyzes indicate that the main Ni Carrier phase is goethite. Biosolubilization experiments showed that, after 1 week, the essay containing 0.25% (m/v) lateritic nickel solubilized 8.1% Ni. When the ore was previously treated in a microwave oven for 1 minute, the solubilization of the same lateritic nickel concentration was 26.38%, after 2 weeks. It can be concluded that the preliminary tests are being efficient.

Keywords: lateriticnickel, biosolubilization, *Bacillus subtilis*, microwave.

1. INTRODUÇÃO

O níquel é um metal muito importante do ponto de vista industrial, comumente utilizado para fazer aço inoxidável, ímãs e ligas de diferentes tipos. O minério de níquel pode ser classificado em dois tipos: o sulfetado e o laterítico (oxidado). Atualmente, há um interesse crescente no minério de níquel laterítico, pois as reservas de alto teor do metal estão diminuindo e, apesar da composição laterítica possuir uma complexa mineralogia e pouca porcentagem de níquel em sua composição, ele constitui 70% de suas reservas (MCDONALD & WHITTINGTON, 2008 *apud* BASTURKCU *et al.*, 2017).

As técnicas convencionais utilizadas para a extração de metais em minérios são a hidrometalurgia e a pirometalurgia. Entretanto, elas possuem desvantagens como a baixa recuperação do produto, o alto custo de operação, o alto consumo de energia e a incompatibilidade ambiental devido às altas taxas de poluição (ROHWERDER *et al.*, 2003 *apud* GHOSH *et al.*, 2016). Dessa forma, faz-se necessário a busca por tecnologias alternativas para a extração do minério.

Alguns estudos demonstram que a utilização de microrganismos pode contribuir para a lixiviação de minérios de baixo teor, além de ser menos poluente e menos consumidor de energia que os métodos convencionais. Podem ser utilizados três grupos de microrganismos: bactérias autotróficas, bactérias heterotróficas e fungos (CASTRO *et al.*, 2000). Um exemplo são as bactérias autotróficas do gênero *Acidithiobacillus* que são utilizadas para solubilizar sulfetos a partir da produção metabólica de íons férricos e ácido sulfúrico (GIESE, 2014; GIESE & VAZ, 2015).

Neste contexto, o presente trabalho buscou utilizar a cepa bacteriana *Bacillus subtilis* para extração de níquel contido numa amostra de mineral laterítico de reservas nacionais. Este microrganismo pode produzir ácidos orgânicos, tais como oxálico e cítrico, através do seu metabolismo secundário, os quais promovem a solubilização do metal de interesse (YAN *et al.*, 2013).

2. OBJETIVOS

Caracterizar e realizar ensaios preliminares de biossolubilização de uma amostra de minério de níquel laterítico através da utilização da bactéria heterotrófica *B. subtilis*.

3. METODOLOGIA

3.1. Preparo do Minério

Este projeto utilizou um minério de níquel laterítico proveniente de um depósito brasileiro. Após etapas de britagem, moagem e homogeneização, foi feita a classificação granulométrica e caracterização química da amostra através da técnica de fluorescência de raios X. Também foi feita a caracterização mineralógica por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura acoplada ao EDS.

3.2. Manutenção dos Microrganismos

A bactéria usada nesse projeto foi a cepa de *B. subtilis* pertencente ao banco de microrganismos do LABIOTEC (CETEM). A mesma foi transferida para placas de Petri contendo meio TSA [extrato de levedura (5 g/L), caldo tripton de soja (TSB) (30 g/L) e agar (20 g/L)] e incubadas por 24h à 30°C. Posteriormente as placas foram armazenadas em câmara fria a aproximadamente 4°C.

3.3. Ensaio em Frascos Agitados

Os meios utilizados nos ensaios de solubilização para *B. subtilis* foi composto por KH_2PO_4 (5 g/L), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5 g/L), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,2 g/L) e KCl (0,2 g/L), acrescido de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (1 g/L) ou extrato de levedura (1 g/L) para os meios simples ou composto, respectivamente. Para o preparo dos pré-inóculos, uma alçada da colônia das placas de Petri foi transferida para um

Erlenmeyer de 500 mL contendo 90 mL do meio desejado e 10 mL de glicose 10% (m/v) em condições estéreis a pH 7,0. Os frascos inoculados foram mantidos sob agitação constante a 150 rpm e 30 °C por 48 horas. Nos ensaios de biossolubilização, 2mL do pré-inóculo foi transferido para frascos Erlenmeyer de 500mL, previamente autoclavados, contendo 90mL do meio desejado e 10mL de glicose 10% (m/v) a pH 7,0. O minério de níquel laterítico foi adicionado aos frascos na densidade de polpa de 0,25% (m/v). Nos cultivos em que a ação de micro-ondas foi avaliada, o minério de níquel laterítico foi submetido à 1 minuto de exposição em forno micro-ondas convencional com 800 W de potência máxima. Os cultivos foram mantidos sob agitação constante a 150rpm e 30 °C durante 1 ou 2 semanas. Os experimentos foram feitos em duplicatas e comparados com frascos idênticos, porém sem o inóculo (controles abióticos). Após o período de incubação, os cultivos foram interrompidos por centrifugação à 4000 rpm durante 12 minutos e o sobrenadante foi utilizado para as determinações analíticas.

3.4. Métodos Analíticos

A determinação da concentração final de níquel em solução foi realizada utilizando espectrometria absorção atômica na COAMI/CETEM. O crescimento celular foi determinado pela contagem das unidades formadoras de colônia (UFC) pela técnica de espalhamento em superfície (*spread-plate*).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização do Minério

A análise de fluorescência de raios X demonstrou que a amostra de níquel laterítico é composta por 31,1% MgO, 2,0% Al₂O₃, 45,2% SiO₂, 0,29% Cr₂O₃, 9,0% Fe₂O₃ e 1,1% NiO, sendo que 10,6% correspondeu à perda por calcinação. A análise granuloquímica demonstrou que os minérios não têm tendência de se concentrar em uma única faixa granulométrica, uma vez que não houve diferenças significativas ($p < 0,05$) nos teores dos compostos químicos presentes nestas frações. O teor de níquel condiz com um minério de níquel laterítico de baixo teor.

A caracterização mineralógica por difração de raios X da amostra analisada apresentou como principais picos o quartzo (SiO₂) e a halloysita (Al₄Si₄OH₈O₁₀.8H₂O). Esse resultado era esperado, visto que o silício está em maior quantidade na amostra. Ocorreu também a presença de picos de goethita (FeO(OH)), caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄) e vermiculita ((MgFe,Al)₃(Al,Si)₄O₁₀(OH)₂.4H₂O). As análises do microscópio eletrônico de varredura (Figura 1) indicaram que o níquel se concentra principalmente nas frações mais finas e associado aos óxidos e/ou hidróxidos de ferro presentes na amostra de laterita.

Elemento	AN Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[%]
Oxigênio	8 K-series	826	34,46	45,88	61,47	5,9			
Ferro	26 K-series	402	24,08	32,05	12,30	0,7			
Carbono	6 K-series	61	7,53	10,02	17,89	2,7			
Silício	14 K-series	277	4,13	5,50	4,20	0,2			
Magnésio	12 K-series	115	2,54	3,38	2,99	0,2			
Níquel	28 K-series	33	2,38	3,17	1,16	0,1			

Total:			75,11	100,00	100,00				

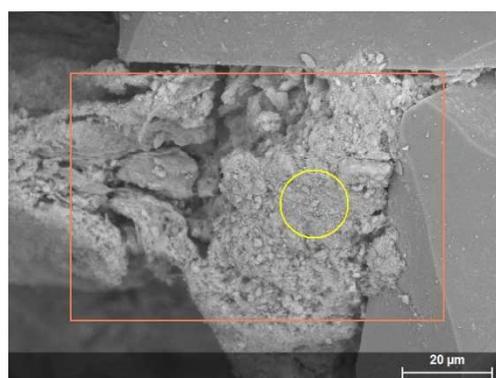


Figura 1: Imagem da amostra de minério de níquel laterítico e análise por EDS da região marcada com o círculo amarelo.

4.2. Experimentos de Biossolubilização

O minério de níquel laterítico é uma fonte pobre em nutrientes para o crescimento bacteriano, sendo necessária a adição de sais e uma fonte de energia que favoreça o metabolismo microbiano e a biossolubilização. Ensaios preliminares foram realizados no período de 1 semana com a bactéria *B. subtilis* em meio simples (fonte de N inorgânica) e complexo (fonte de N orgânica), objetivando-se definir qual o melhor meio nutriente a ser utilizado para a solubilização da amostra de níquel laterítico e estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Solubilização de níquel laterítico por *B. subtilis* após 1 semana.

Meio	Crescimento celular (UFC/g)	Ni total extraído (%)	Ni extraído biologicamente (%)
Simples (MS)	$2,2 \times 10^8$	8,10	3,47
Complexo (MC)	$3,4 \times 10^7$	5,09	0,46

Foi possível perceber que o MS favoreceu um crescimento celular na ordem de uma unidade de grandeza (10^7 a 10^8 UFC/g) comparado com o MC. O rendimento da extração biológica de níquel em MS foi 86,74% maior que em MC. Notou-se uma diferença na extração de níquel total e biológica, percebida devido aos meios não inoculados (controle abiótico) que se deve a solubilização ocorrida mediante aos processos físicos (agitação, autoclavação, temperatura) e químicos (meio de cultivo). Diminuindo-se as quantidades de minério total e biologicamente extraído, obteve-se que a quantidade referente à solubilização abiótica é de 4,63% em MS.

Os compostos Si, Al, Fe, Mg e Cr não foram detectados nos meios de cultivo. Por outro lado, os mesmos foram solubilizados quando a bactéria *B. subtilis* foi colocada em contato com uma amostra de níquel laterítico previamente submetida à ação de micro-ondas em forno convencional durante apenas 1 minuto. Os resultados de solubilização desta amostra após 2 semanas de contato com o microrganismo estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Solubilização de níquel laterítico pré-tratado em micro-ondas convencional por *B. subtilis*.

Extração (%)	Ni	Si	Al	Fe	Mg	Cr
Biológico	12,03	3,04	0,71	0,54	6,92	0,31
Controle	14,35	7,12	0,18	0,02	135,51*	0,31
Total	26,38	10,16	0,89	0,56	142,43*	0,62

Pode-se observar que o pré-tratamento térmico favoreceu a solubilização de níquel, que passou de 8,10% para 26,38%, um aumento de cerca de 3 vezes. Os demais compostos detectados na amostra na fluorescência de raios X também foram solubilizados. O uso do pré-tratamento de níquel laterítico para melhor extração de níquel em processos hidrometalúrgicos tem sido descrita (ZHAI *et al.*, 2010).

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicam que a bactéria heterotrófica *B. subtilis* tem a capacidade de biossolubilização da amostra. É possível concluir que o meio simples foi mais favorável para a solubilização de níquel comparado ao meio complexo e que os ensaios com o minério pré-tratado em micro-ondas foram ainda mais eficientes na solubilização do metal de interesse.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica; ao CETEM pela oportunidade; à equipe da COPMA pela ajuda, em especial aos técnicos Luciano Borges, Grace Maria e Ronan Erbe; ao Dr. Luis Carlos Bertolino e ao Victor Brandão pelas caracterizações mineralógicas; a equipe da COAMI/CETEM pelas análises realizadas; à Dra. Ellen Giese pela atenção e constante auxílio na realização do trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BASTURKCU, H.; ACARKAN, N.; GOCK, E. The role of mechanical activation on atmospheric leaching of a lateritic nickel ore. **International Journal of Mineral Processing**, v.163, p.1-8, 2017.
- CASTRO, I.M.; FIETTO, J.L.R.; VIEIRA, R.X.; TRÓPIA, M.J.M.; CAMPOS, L.M.M.; PANIAGO, E.B.; BRANDÃO, R.L. Bioleaching of zinc and nickel from silicates using *Aspergillus Níger* cultures. **Hydrometallurgy**, v.57, p.39-49, 2000.
- GHOSH, S.; PAUL, A.K. Bioleaching of nickel by *Aspergillus humicola* SKP102 isolated from Indian lateritic over bruden. **Journal of Sustainable Mining**, v.15, p.108-114, 2016.
- GIESE, E.C. **Biofilmes: a interação micro-organismo/substrato mineral na biolixiviação**. 1. ed. Rio de Janeiro: Série Tecnologia Ambiental. CETEM/MCTIC, 2014.
- GIESE, E.C., VAZ, P.M. Bioleaching of primary nickel ore using *Acidithiobacillus ferrooxidans* LR cell immobilized in glass beads. **Orbital: the Electronic Journal of Chemistry**, v.7, p.191-195, 2015.
- YAN, Z.; ZHENG, X-W.; CHEN, J-Y.; HAN, J-S.; HAN, B-Z. Effect of different *Bacillus* strains on the profile of organic acids in a liquid culture of *Daqu*. **Journal of Institute of Brewing**, v.119, p.78-83, 2013.
- ZHAI, X-J.; WU, Q.; FU, Y.; MA, L-Z.; FAN, C-L.; LI, N-J. Leaching of nickel laterite ore assisted by microwave technique. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v.20, p.s77-s81, 2010.

UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DE CAULIM NA COMPOSIÇÃO DO CONCRETO

USE OF KAOLIN RESIDUE IN CONCRETE COMPOSITION

Kayrone Marvila de Almeida

Aluno de Graduação em Engenharia de Minas do 8º período, IFES
Período PIBIC/CETEM: agosto de 2016 a julho de 2017
kalmeida@cetem.gov.br

Francisco Wilson Hollanda Vidal

Orientador, Eng. Minas, D.Sc.
fhollanda@cetem.gov.br

Nuria Fernández Castro

Coorientadora, Eng. Minas, M.Sc.
ncastro@cetem.gov.br

RESUMO

A região do Seridó, situada no Nordeste brasileiro, nos estados da Paraíba e do Rio Grande do Norte, é conhecida por suas vastas reservas de caulim oriundas de pegmatitos, sua extração e beneficiamento. No entanto, o processamento realizado em pequenas empresas é precário, gerando-se, na região, milhares de toneladas de rejeito que se acumula em pilhas nos pátios e gera problemas de dispersão de partículas no ar, pela sua finura. Visando ao melhor aproveitamento dos recursos e à mitigação dos impactos ambientais, neste trabalho, foi avaliada a possibilidade de incorporação do resíduo em misturas de concreto. Com base nos resultados de estudos anteriores, substituiu-se 30% de cimento por rejeito de caulim em um concreto comercial.; o mesmo traço foi refeito com acréscimo de água para uma boa trabalhabilidade. Também foram elaborados dois concretos seguindo formulação padrão da padrão ABCP. Um sem resíduo e o outro substituindo 10% de cimento e 30% de areia por resíduo. Os traços com aplicação de resíduo apresentaram resistência entre 20 MPa em 28 dias. Esse valor de resistência é indicada para uso em fundações, obras provisórias e concreto com armaduras passivas. O comportamento inicial dos resultados mostra que os traços possuem resistência aceitável, porém podem ser ainda melhorados.

Palavras chave: caulim, resíduo, concreto.

ABSTRACT

The Seridó region, located in the Brazilian Northeast, in the states of Paraíba and Rio Grande do Norte, is known for its vast reserves of kaolin from pegmatites, its extraction and processing. Lots of processing plants in the region, though, are rather precarious. Therefore, thousands of tons of waste are generated monthly and deposit in piles on the yards. When dry, this residue raises particles into the air, which causes negative impacts on the environment. In order to better use their resources and to reduce environmental impacts, this study tests the viability of using kaolin wastes in concrete replacing cement and also sand. Four concrete admixtures were prepared within this study: a regular concrete mixture, but replacing 30% of cement with kaolin waste, a second identical but with more water added; a third one, without wastes formulated following ABCP orientations and a fourth one, as the latter but replacing 10% cement and 30% sand with residue. Kaolin waste concretes showed mechanical resistance to compressive strength of 20 MPa in 28 days, having use in foundations, temporary works and concrete with passive reinforcement. The initial behaviour of the results shows that the concretes with kaolin waste have acceptable resistance, but formulations can be further studied to improve it.

Keywords: kaolin, residue, concrete.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil possui uma grande reserva de caulim. De acordo com Sumário Mineral do DNPM (2015), o país ocupa o 6º lugar como produtor mundial. A região do Seridó, que abrange os estados da Paraíba e Rio Grande do norte possui um grande depósito de caulim proveniente de rochas pegmatíticas. Ele é fruto de alteração dos silicatos de alumínio que passaram por processos de intemperismo (SANTOS *et al.*, 2016).

Os depósitos de caulim podem ser classificados segundo a sua formação, primária ou secundária. A região do Seridó é composta por depósitos de formação primária (REZENDE, 2013). Neles estão presentes grandes quantidades de quartzo e mica. Por causa destas características o caulim quando beneficiado produz grandes quantidades de rejeito.

A extração e beneficiamento do caulim na região do Seridó são feitos de maneiras rudimentares o que causa grande perda de caulim e excessivo volume de resíduo (SILVA *et al.*, 2010). Aproximadamente 75% do caulim extraído na região do Seridó é, de certa forma, perdido no beneficiamento, o que gera pilhas de rejeitos finos e grosseiros — respectivamente denominados na região como “siri” e “sarrabulho” —, que são depositados nos pátios das empresas onde ocupam grande espaço (CASTRO, 2010).

Na região, contabiliza-se um passivo ambiental de resíduo de caulim de milhões de toneladas que foram acumuladas durante anos de deposição (VIDAL; CASTRO; ALMEIDA, 2017).

A ampla mudança decorrente da globalização e dos setores industriais ocasiona questões emergenciais como o desenvolvimento sustentável. Nem sempre as empresas dos setores industriais conseguem fazer uma adequada gestão de seus resíduos, o que leva a grandes passivos de possíveis matérias primas secundárias, desde o ponto de vista da economia circular.

Possíveis utilizações dos resíduos industriais vêm sendo pesquisadas por institutos de pesquisa e universidades, sendo esse um dos objetivos do Programa Entidades Associadas CETEM-UFCEG, âmbito no qual se desenvolveu o presente trabalho. Uma das alternativas que está mostrando viabilidade com o resíduo de caulim é seu uso na construção civil (CABRAL; FILHO; ARAÚJO, 2009).

2. OBJETIVOS

Avaliar a viabilidade de aproveitamento do resíduo como material de características cimentícias em incorporação ao concreto.

3. METODOLOGIA

As amostras de resíduo de caulim utilizadas foram coletadas e cedidas pelas empresas J.M.S e J.P.R, ambas do município de Equador-RN. Utilizou-se rejeito passante na peneira de 4,78 mm, na formulação de quatro traços de concreto; um traço utilizado comercialmente, substituindo 30% de cimento por rejeito de caulim; o mesmo traço com acréscimo de água para melhorar a trabalhabilidade; um traço sem rejeito, formulado seguindo o padrão ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland) e o mesmo traço da ABCP com substituição de cimento e areia por rejeito de caulim. As tabelas 1 e 2 mostram as formulações dos concretos preparados.

Todas as misturas foram elaboradas em betonadas de 15 l. Foi realizado o ensaio de abatimento de cone de tronco “*slump teste*” conforme a ABNT NBR NM 67:1998 nos concretos frescos. Em seguida, foram moldados corpos de prova para testar a resistência mecânica, desformados após 24h curados em água. Nos corpos de prova elaborados, foi feito o ensaio de resistência à compressão uniaxial simples, conforme ABNT NBR 5739:2007, após 3, 7 e 28 dias de cura.

Tabela 1: Traçocom 30% de substituição de cimento por resíduo de caulim, variando a quantidade de água.

Traço	Material	Cimento		Areia natural	Pó de pedra	Brita 0	Brita1	Água
		Mizu Portland CII-E-40	Resíduo de caulim					
	Densidade[g/cm ³]	3	2,71	2,72	2,72	2,70	2,68	1
Padrão anterior	Massa[kg]	3,81	1,635	4,25	6,30	6,57	10,13	3,55
Padrão com mais água	Massa[kg]	3,81	1,635	4,25	6,30	6,57	10,13	4,20

Tabela 2: Traço ABCP, padrão e com resíduo de caulim substituindo 10% de cimento e 30% de areia.

Traço	Material	Cimento		Areia natural	Brita 0	Brita 1	Água calculada	Água consumida
		Mizu Portland CII-E-40	Resíduo de caulim					
	D. [g/cm ³]	3	2,71	2,72	2,70	2,68	1	1
Padrão ABCP	Massa[kg]	6,99	0,00	13,22	4,79	7,18	3,07	3,22
Padrão com resíduo de caulim	Massa[kg]	6,29	4,67	9,25	4,79	7,18	3,07	3,62

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Traço Padrão Utilizado na Indústria de Concreto

O traço repetido com 30% de resíduo no lugar do cimento, apresentou menor resistência e maior fluidez (um valor maior de *slump*) que no mesmo teste realizado em um estudo anterior (Tabela 3), que pode se dever a condições de trabalho diferentes das anteriores como temperatura, umidade e agregados utilizados. O concreto obtido poderia ser utilizado em algumas obras, mas precisa se melhorar suas características para usos mais nobres, como o concreto bombeado ou o autoadensável, especialmente no que se refere à trabalhabilidade.

Já a mesma mistura com acréscimo de 650 ml de água resultou em um concreto de melhor trabalhabilidade (bom *slump*) o que permitiria seu bombeamento, enquanto que a resistência mecânica não diminui significativamente, mesmo com maior relação água/cimento.

Mesmo com resultado inferior comparado ao traço anterior, ambas misturas atingiram 20MPa de resistência em 28 dias, correspondendo à classe C20, que pode ser aplicado em fundações e concreto com armadura passiva (ABNT, 2003).

Tabela 3: Resultados dos traços com 30% de substituição de cimento por rejeito de caulim.

Traço	<i>Slump Teste</i> cm	Resistência 3 dia MPa	Resistência 7 dia MPa	Resistência 28 dia MPa	Acréscimo de água ml
Padrão anterior	9	5,13	15,48	21,08	0,00
Padrão com mais água	12	4,35	13,8	20,00	0,650

O concreto sem rejeito, formulado seguindo as indicações da ABCP, precisou de mais água do que calculado indicando que os agregados comerciais utilizados absorviam mais água do que o esperado. Quanto à resistência mecânica, o traço padrão obteve excelentes resultados de resistência. Já o concreto elaborado com o mesmo traço do anterior, mas substituindo 10% de cimento e 30% de areia por rejeito de caulim, precisou de maior quantidade de água que o anterior e resultou ser bem menos resistente (21 Mpa a 28 dias frente a 35 Mpa na mistura sem rejeito).

A Tabela 4 mostra os resultados obtidos com os concretos formulados de acordo à ABCP.

Tabela 4: Resultados dos traços formulados pelo método ABCP (Padrão e com substituição de 10% de cimento e 30% de areia por resíduo de caulim).

Traço ABCP	<i>Slump Teste</i> cm	Resistência 3 dia MPa	Resistência 7 dia MPa	Resistência 28 dia MPa	Acréscimo de água ml
Padrão	12	25,65	31,57	35,92	0,150
Rejeito de caulim	12	15,19	19,33	21,28	0,550

5. CONCLUSÕES

O traço com 30% de resíduo de caulim apresentou uma baixa na resistência quando comparado com ensaios anteriores, aproximadamente 20% a menos. O mesmo traço com acréscimo de água para melhorar trabalhabilidade apresentou resistência semelhante ao traço padrão atual, próximo a 20 MPa. O *slump test* apresentou 12 cm de abatimento frente aos 9 do anterior, isso indica que a água ajudou na melhor fluidez, mas não afetou à resistência, aparentemente, que ainda é baixa para utilizar o rejeito de caulim diretamente, sem aditivos.

O traço no modelo ABCP padrão apresentou uma resistência alta. Atingiu 30 MPa em 14 dias e 35 MPa em 28 dias. Esse valor indica que podemos alterar mais esse traço, diminuindo a quantidade de cimento, para deixá-lo no fck inicial proposto de 30 MPa. O traço ABCP com substituição de 10% de cimento e 30% de areia por rejeito de caulim, mostrou uma resistência de aproximadamente 20 MPa em 28 dias. Ambos os traços apresentaram boa fluidez com *slump* de 12 cm. Mesmo com resistência baixa no caso do concreto com rejeito de caulim, o concreto produzido atende aos requisitos da classe C20, resistência de 20 MPa em 28 dias. Essa classe pode ser usada em fundações, obras provisórias e concreto com armaduras passivas. Sugere-se continuar o estudo para melhorar a incorporação do resíduo de caulim a outros traços, e a utilização de aditivos.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente ao CETEM/ES, ao CNPq pelo apoio financeiro, à empresa Minerasul Indústria e Comércio de Agregados Ltda por disponibilizar o laboratório, ao Jacques Paulino pela colaboração com os ensaios e aos meus orientadores.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 67 Concreto – Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone**. Rio de Janeiro: ABNT, 1998.
- _____. **NBR 5739 Concreto – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2007.
- _____. **NBR 6118 Projeto de estrutura de concreto-procedimentos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.
- CABRAL, E. S. C.; FILHO, E. M. L.; ARAÚJO, R. B. IMPACTOS AMBIENTAIS: Uma Abordagem das Atividades de Beneficiamento de Caulim na Região Borborema/Seridó na Paraíba. Centro Científico Conhecer - **ENCICLOPÉDIA BIOSFERA**, Goiânia, vol.5, n.8, 2009.
- CASTRO, R. J. S. Efeito da adição de feldspato e/ou resíduo de caulim em formulações à base de argila íltica. 2010. 140f. **Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais)** – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.
- DNPM - Departamento Nacional da Produção Mineral. **Sumário Mineral 2014**. Brasília, 2015.
- REZENDE, M. L. S. **Resíduo de caulim primário como material pozolânico em concreto seco: propriedades físico-mecânicas e durabilidade, Campina Grande-PB**, 2013. Tese de doutorado. UFCG.
- SANTOS, L. C. M. L.; MOURA, E. N.; VIEIRA, F. F.; GENUÍNO, V. A.; SALES, E. D. G. Síntese das principais ocorrências minerais de pegmatitos no seridó (PB-RN). In: **IV Simpósio de minerais industriais do nordeste**. João Pessoa, PB. 2016. Rio de Janeiro: CETEM, 2016.
- SILVA, F. A. N. G.; MELLO, L. S.; SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; TEIXEIRA, F. S. Caracterização e beneficiamento físico-químico do caulim da região Borborema-Seridó. In: **II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste**. Campina Grande, PB. 2010. Anais. p. 71-82. Rio de Janeiro: CETEM, 2010.
- VIDAL, F.W.H; SANTOS, C. A. M.; ALMEIDA, K. M.; CASTRO, N. F. Aproveitamento de resíduos de caulim da região Seridó dos estados da Paraíba e Rio Grande do Norte na composição de concreto. **Relatório elaborado para o Programa Entidades Associadas CETEM-UFCG (RRM 0036-00-17)**. CETEM, Rio de Janeiro. 2017.

**ESTUDO DA INTERAÇÃO DO TRIETOXISILANO COM O ÁCIDO
LINOLÉICO COMO HIDROFUGANTE EM ROCHAS ORNAMENTAIS VIA
MODELAGEM MOLECULAR**

**STUDY OF THE INTERACTION OF TRIETHOXYLANE WITH LINOLEIC
ACID AS A HYDRO-REPELLENT IN ORNAMENTAL ROCKS VIA
MOLECULAR MODELING**

Luan Vieira Brito de Campos

Aluno de Graduação CST Processos Químicos, 5º período, IFRJ

Período PIBIC/CETEM:janeiro de 2016 a julho de 2017

lcampos@cetem.gov.br

Julio Cesar Guedes Correia

Orientador, Químico Industrial, D.Sc.

jguedes@cetem.gov.br

Alexandre Nelson Martiniano Carauta

Co-orientador, Bacharel em Química, D.Sc.

ancarauta@gmail.com.br

RESUMO

O presente trabalho visou, utilizando o composto trietoxissilano, que pode ser sintetizado a partir de etanol e silício metálico, e o álcool octadecanol proveniente da hidrogenação e redução do ácido linoléico, encontrado no óleo de pinhão manso, via modelagem molecular, estudar as interações entre estes compostos a fim de utilizar posteriormente o resultado obtido para a síntese na prática do composto trietoxi (octadeco) silano, que pode ser considerado sustentável, pois grande parte da sua matéria prima pode vir de fontes renováveis como a cana de açúcar e o óleo de pinhão manso. Devidamente desenhado para cumprir com sua função específica de ser utilizado como hidrofugante na proteção de rochas ornamentais, o composto trietoxioctadecilsilano possui três grupos alcóxi para um eficiente ancoramento no substrato rochoso e polimerização natural promovida pelo contato com o ar atmosférico, após a aplicação na rocha ou monumento, possui também um radical de cadeia longa saturada hidrofóbica do tipo C18, que tanto evita a absorção de água por capilaridade, quanto protege contra intempéries físicas, químicas e biológicas que possam se apresentar devido à ação do tempo e da absorção de água.

Palavras chave: Organossilano, Hidrofugante, Rocha Ornamental.

ABSTRACT

The present work aimed, using the compound triethoxysilane, which can be synthesized from ethanol and silicon metal, and the octadecanol which can come from the hydrogenation and reduction of linoleic acid found in jatropha oil, through molecular modeling, study the interactions between these compounds to subsequently use the results obtained for the synthesis of the triethoxy(octadeco) silane compound, which can be consider sustainable since much of its raw material can come from renewable sources like sugarcane and jatropha's oil. Duly designed to fulfill the specific function of be used as a water repellent in the protection of ornamental stones. With three ethoxy groups for the anchorage in the stone substratum and natural polymerization after application in the stone or monument, and a C18 type hydrophobic saturated long chain group which avoids the absorption of water by capillarity and protects against physical, chemical and biological weathering that may occur due to the action of time and the absorption of water.

Key words: Organossilane, Hydro-repellent, Ornamental Stone.

1. INTRODUÇÃO

A Dow Corning foi pioneira no desenvolvimento da tecnologia de organossilanos há mais de 50 anos oferecendo uma nova classe de materiais com características físicas e propriedades químicas novas, são eles os siloxanos e os silanos. Esta pesquisa conduziu o mercado para uma nova indústria com base na sinergia entre a química orgânica e a inorgânica. O valor dos agentes de acoplamento do silano foi descoberto pela primeira vez na década de 40 com o desenvolvimento de compósitos de poliéster reforçados com fibra de vidro. Quando fabricados inicialmente, esses compósitos eram muito fortes, mas sua força diminuía rapidamente durante o envelhecimento do material. Este enfraquecimento era causado por uma quebra da ligação entre o vidro e a resina. Buscando uma solução, pesquisadores descobriram os silanos organofuncionais, compostos químicos híbridos de silício que contém tanto uma parte orgânica quanto uma inorgânica na mesma molécula. Uma quantidade muito pequena de um alcoxissilano organofuncional interagindo na interface vidro-resina não só aumentou significativamente a força inicial do composto, mas também resultou em uma retenção dessa força ao longo do tempo. Posteriormente, outras aplicações para os organossilanos foram descobertas. Por exemplo: no tratamento mineral e de enchimento para reforço de compósitos, adesão de tintas, desenvolvimento de hidrorrepelentes e proteção de superfícies. As rochas ornamentais, por suas variedades de cores, são amplamente utilizadas pela indústria como matéria prima na confecção de estátuas, monumentos etc. Essas rochas, principalmente em ambientes externos, sofrem de intemperismos, que nada mais é do que o desgaste da rocha causado por fatores externos, sejam eles físicos, químicos ou biológicos. O principal problema causado pelo intemperismo é a absorção de água, seja através do contato direto durante eventuais chuvas, por capilaridade e/ou pela adsorção das partículas de água presentes no ar. (BARBUTTI *et al*, 2014). Por isso o desenvolvimento de um produto que atue como um protetivo para a rocha torna-se necessário, uma vez que a característica fundamental deste protetivo é tornar a superfície da rocha hidrofóbica, e, além disso, ser também capaz de diminuir drasticamente o desgaste natural do mineral sem alterar as suas características físicas.

Dentro da modelagem molecular existem diversos métodos de cálculo, entre eles: *ab initio*, DFT (*Density Functional Theory*), semi-empírico ou empírico. A escolha dos métodos depende das propriedades atômicas ou moleculares que se pretende melhor descrever e também do tempo de cálculo desejado. Neste trabalho, foi usado um método empírico com o campo de força COMPASS para a primeira otimização das moléculas, sendo esse método totalmente parametrizado com valores obtidos experimentalmente e que considera apenas a mecânica clássica. Um método semi-empírico ainda contém alguns parâmetros experimentais, sendo que a diferença para o empírico está no fato de que alguns dos seus parâmetros energéticos são calculados em nível quântico. Entre os métodos semi-empíricos, estão o AM1, funcional largamente utilizado, e o PM6 que é um funcional mais novo e possui parâmetros para diversos átomos de elementos mais pesados.

2. OBJETIVOS

Estudar a interação entre o composto trietoxissilano e o álcool derivado do ácido linoleico (octadecanol) para a geração do produto trietoxi(octadecoxi)silano para o uso como hidrofugante na proteção contra intempéries sofridas por rochas ornamentais, via modelagem molecular.

3. METODOLOGIA

3.1. Construção e Otimização das Estruturas

As estruturas foram desenhadas com o pacote gráfico *GaussView 5.0.8* Após a construção foram submetidas a uma otimização de geometria através do método de mecânica molecular, com o uso do campo de força *DREIDING*, no módulo *FORCITE*, presente no programa *Materials Studio 4.3.0.0*.

3.2. Dinâmica Molecular

Após a otimização de geometria, foi realizada a dinâmica molecular para cada estrutura nas seguintes condições: temperatura fixa em 298 K, tempo de dinâmica de 1000 ps e campo de força *DREIDING*. Na análise da trajetória calculada pela dinâmica molecular, as 1000 primeiras estruturas que correspondem ao início da dinâmica, onde o sistema ainda está energeticamente instável, foram descartadas. As outras estruturas foram colocadas em ordem crescente de energia, selecionando-se as dez estruturas que possuíam menor energia, isso para cada molécula alvo desse estudo.

3.3. Cálculo de Frequência e Otimização por Métodos Quânticos

As dez estruturas selecionadas foram novamente submetidas a uma segunda otimização de geometria para a seleção da estrutura mais estável, além da realização do cálculo de frequência. A frequência e otimização de cada estrutura foram calculadas pelo método semi-empírico PM6, no software MOPAC2016. O cálculo da frequência foi necessário para garantir que as estruturas eram mínimos de energia e não estados de transição. Após essa segunda otimização obteve-se a estrutura de menor energia de cada molécula.

3.4. Interação Trietoxissilano - octadecanol

Com as estruturas mais estáveis já selecionadas na etapa anterior, foram construídos sistemas em que estas moléculas estivessem juntas no mesmo ambiente reacional e em posições diferentes a partir de aproximações orientadas entre as estruturas com distâncias sempre iguais a 5Å entre as estruturas. A seguir, foi realizado com os sistemas, um cálculo semi-empírico, no software MOPAC2016, utilizando o hamiltoniano PM6.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 mostra o resultado da energia total calculada para cada molécula estudada nesse trabalho além do sistema com as duas juntas. De acordo com a variação da energia (ΔE) obtida, a interação entre os compostos octadecanol e o trietoxissilano é favorável.

Tabela 3: Energias obtidas pelo método PM6.

Moléculas	Energia (Kcal/mol)	Energia (Kcal/mol)
Trietoxissilano	-247,70	-
Octadecanol	-134,62	-
Sistema Trietoxissilano + Octadecanol	-387,31	-4,99

Foram testadas também diferentes posições de interação entre os reagentes (Figuras 1, 2 e 3) e todos os seus respectivos resultados indicam que a molécula do trietoxissilano tende a girar para sofrer um ataque nucleofílico por parte do octadecanol, justamente do lado oposto ao hidrogênio ligado ao silício. O comprimento das ligações, que também foi avaliado, indica que a ligação entre o silício e o oxigênio ligado ao radical C18 tem menor comprimento em relação à ligação dos oxigênios dos grupos etóxi com o mesmo silício, isso provavelmente devido ao grande efeito indutivo do radical C18. Além disso, a liberdade de movimentação que a ligação Si-O permite ao radical C18 aumenta seu poder hidrofóbico, pois esses movimentos tanto de enovelamento da cadeia, quanto aleatórios em todas as direções blindam ainda mais o substrato em que os grupos trietoxi estão adsorvidos.

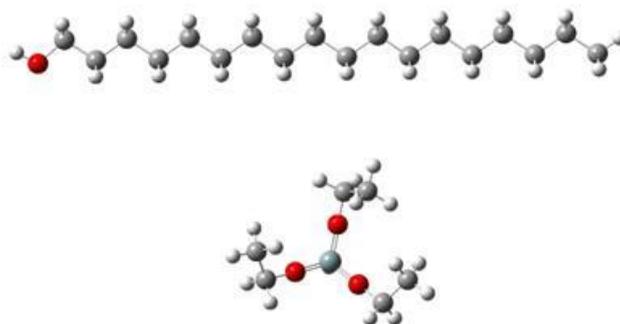


Figura 3: Primeira posição testada da interação entre o octadecanol acima na figura e o trietóxisilano abaixo. Não houve conversão no cálculo.

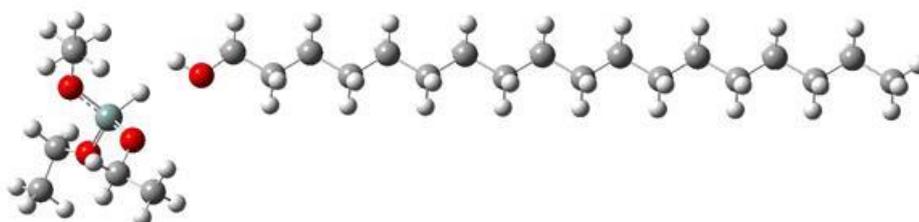


Figura 4: Segunda posição testada da interação entre o octadecanol a direita e o trietóxisilano a esquerda.

Pode-se notar que o hidrogênio do trietóxisilano está propositalmente virado para a hidroxila do octadecanol. Houve conversão, a energia total obtida foi $-385,7474 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ e foi observada uma tendência do trietóxisilano a girar, indicando que a melhor interação seria no lado oposto ao hidrogênio ligado ao silício.

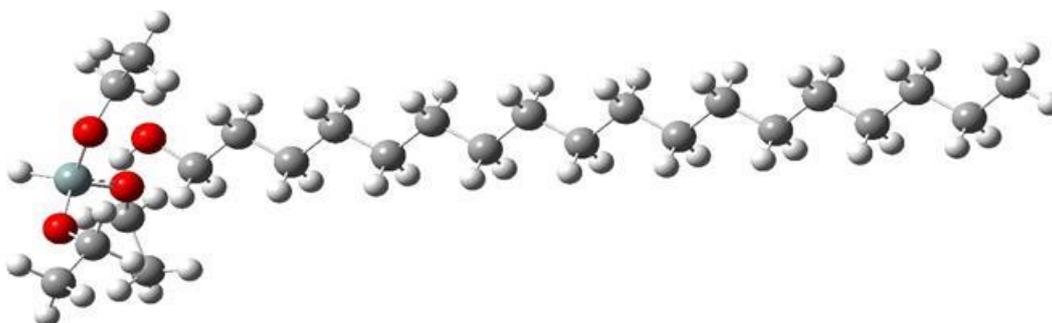


Figura 5: Terceira posição testada da interação entre o octadecanol a direita e o trietóxisilano a esquerda.

Nota-se que desta vez o hidrogênio ligado ao silício está virado para o lado oposto a hidroxila do octadecanol. Houve conversão, a energia total obtida foi de $-387,3171 \text{ Kcal.mol}^{-1}$, foi novamente observada a tendência de reação pelo lado oposto ao hidrogênio ligado ao silício, dessa vez pela diferença energética.

Foi calculada também a entalpia de reação baseada nos valores de entalpia obtidos, incluindo um cálculo com o produto final, o trietoxi (octadeco) silano (Figura 4).

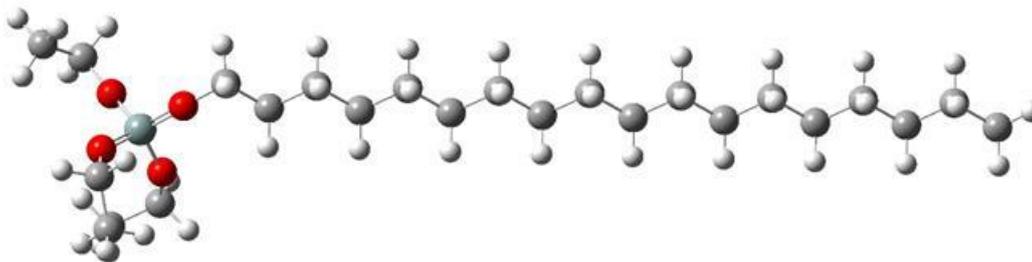


Figura 6: Trietoxi (octadecoxi) silano.

5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicam um possível mecanismo para a produção do hidrofugante Trietoxi(octadecoxi)silano, a partir do composto trietoxisilano e o álcool derivado do ácido linoléico (octadecanol), outros cálculos estão sendo realizados para avaliar a interação entre o hidrofugante proposto, neste estudo e substratos rochosos.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CETEM pela infraestrutura oferecida, a CATE, especialmente aos integrantes do laboratório de modelagem molecular (LABMOL) e ao CNPq pela Bolsa de Iniciação Científica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BARBUTTI, D.S.; SILVA, R. E. C. da; RIBEIRO, R.C.da C. **Estudo da Interação de Protetivos e Minerais no Restauro de Monumentos Pétreos.** XXII Jornada de Iniciação Científica do CETEM , 2014.
- OKAMOTO, M. ; YAMAMOTO K. ; SUZUKI E. ; ONO Y. Seletive synthesis of trialkoxysilanes by the reaction of metallic silicone with alcohols using copper (I) chloride as the catalyst ; Department of chemical engineering, Tokyo, Japan, 1993.

AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA DA GESTÃO DOS RESÍDUOS DA COMSTRUÇÃO E DEMOLIÇÃO: O ESTUDO DE CASO NO RIO DE JANEIRO, BRASIL

LIFE CYCLE ASSESSMENT APPLIED TO THE DEMOLITION AND MANAGEMENT OF WASTE FROM BUILDINGS: THE CASE STUDY IN RIO DE JANEIRO, BRAZIL

Lucas Azevedo Barbosa Lima

Aluno de Graduação de Engenharia Química, 8º período, Universidade
Federal Fluminense - UFF.

Período PIBIC/CETEM: fevereiro de 2017 a junho de 2017
lazevedo@cetem.gov.br

Francisco Mariano da Rocha de S. Lima

Orientador, Engenharia Mineral, D. Sc
flima@cetem.gov.br

Ligia Marcela Tarazona Alvarado

Co-orientador, Engenharia Elétrica, M. Sc
lalvarado@cetem.gov.br

RESUMO

O setor da construção civil é uma das atividades que mais consome matéria prima natural não renovável. A recuperação destes materiais após sua vida útil transforma os resíduos da construção e demolição (RCD) em agregados reciclados. Entretanto, a demolição tradicional, por uma questão de custos e de um mercado de reciclados ainda incipiente, permanece como a prática mais empregada para recuperar o espaço construído. O objetivo do artigo é avaliar o ciclo de vida de uma demolição seletiva e a gestão dos resíduos de três prédios no bairro de Copacabana, Rio de Janeiro, Brasil. Baseados em dados primários coletados diretamente na fonte da demolição, modelou-se cenários comparativos com distintas destinações dos RCD: reciclagem, aterro e reuso. Utilizou-se a gestão de uma tonelada de RCD como unidade funcional. Para o dimensionamento e a quantificação do tipo de material utilizado empregou-se o software REVIT. Para a avaliação dos impactos utilizou-se a metodologia ReCiPe, sendo o tratamento dos dados através do software GaBi. Os resultados do estudo mostraram que 2 % dos resíduos foram destinados para o reuso, 77 % para a reciclagem e 9 % para os aterros sanitários, sendo o cenário de reciclagem com maior impacto ambiental se comparado ao cenário de aterro e reuso.

Palavras-chave: Resíduos da construção e demolição; Agregados reciclados; Avaliação do ciclo de vida (ACV).

ABSTRACT

The construction sector is one of the activities that consumes the most non-renewable natural raw material. The recovery of these materials after their useful life cycle transforms construction and demolition waste (CDW) into recycled aggregates. However, the traditional demolition, due to costs and a still incipient recycling market, remains the most used practice to recover the built space. The objective of this article is to evaluate the life cycle of a selective demolition and waste management of three buildings in Copacabana, Rio de Janeiro, Brazil. Based on primary data collected directly from the demolition source, comparative scenarios were modeled with different RCD destinations: recycling, landfill and reuse. One tonne of RCD was used as the functional unit. For the dimensioning and quantification of the type of material used, the software REVIT was used. For the evaluation of the impacts, the ReCiPe methodology was used, being the treatment of the data through the software GaBi. The results of the study showed that 2% of the waste was destined for reuse, 77% for recycling and 9% for landfills, being the recycling scenario with most environmental impact compared to the landfill and reuse scenarios.

Keywords: Construction and Demolition Waste; Recycled Aggregates, Life Cycle Assessment (LCA).

1. INTRODUÇÃO

O setor da construção civil é intensivo no uso de recursos minerais e apresenta, aproximadamente, de 20 a 30% da taxa de geração de poluentes através das operações de construção, reforma e demolição (Chung e Lo, 2003). Segundo Lima (2013), a recuperação destes materiais após a vida útil dos prédios e da infraestrutura das cidades é um estímulo à mineração urbana que transforma resíduos da construção e demolição (RCD) em agregados reciclados. Uma das etapas mais importantes desta mineração é a separação dos resíduos na fonte de produção, sendo viável somente com a demolição seletiva do bem construído (Couto, 2006). Sendo assim, a demolição e a coleta seletiva do RCD são práticas importantes na indústria da construção para a produção de agregados reciclados de melhor qualidade e, portanto, competitivos aos de origem natural (Mercante, 2011).

Nas cidades brasileiras de médio e grande porte os resíduos provenientes de construção e demolições representam de 40 a 70% da massa total dos resíduos sólidos urbanos (Da Costa, 2007). Consequentemente, este tipo de resíduos tem recebido grande atenção na formulação de políticas públicas devido aos impactos ambientais causados pela sua disposição indevida.

Para dimensionar os impactos ambientais gerados na vida útil de uma construção vários estudos têm abordado a metodologia de Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) (Blengini, 2009). Esta metodologia tem sido usada em outros estudos da construção civil, como por exemplo, Citherlet e Defaux (2007) que analisa a ACV de três casas na Suíça e conclui que os impactos ambientais poderiam ser significativamente reduzidos através da utilização de diferentes fontes de energia renováveis durante a sua respectiva fase de uso. Além deste, Ortiz (2010) por sua vez analisa a ACV comparativa de 3 cenários distintos: aterro, reciclagem e incineração e conclui que o cenário do aterro apresenta os maiores impactos ambientais.

A ACV é estruturada e normatizada internacionalmente pela Organização Internacional para Padronização (ISO) nas ISO 14040 e 14044. Estas foram adaptadas pelo Brasil em 2009 e são consideradas as principais e mais importantes normas para avaliação ambiental baseada no ciclo de vida de um produto ou processo (ABNT *et al.*, 2009).

2. OBJETIVO

O objetivo do presente estudo é avaliar o ciclo de vida da demolição e a gestão dos resíduos após a vida útil de três prédios no Rio de Janeiro, Brasil.

3. METODOLOGIA

Foi desenvolvido o estudo utilizando como base a metodologia das principais normas ISO 14040, sendo as 4 fases desta: 1) definição de objetivo e escopo, para determinar a intenção de aplicação, o público alvo e a justificativa de condução de cada processo, bem como os limites do sistema da avaliação em questão; 2) análise do inventário do ciclo de vida, para a quantificação das entradas e saídas de materiais e/ou energia que são necessários para as várias etapas do processo e os seus resultados correspondentes; 3) avaliação dos resultados da ACV e seus impactos sobre diferentes parâmetros ambientais para obter uma aproximação quantitativa dos impactos ambientais; 4) interpretação para avaliar e resumir os resultados obtidos a partir dos três primeiros passos a fim de se chegar a uma conclusão significativa, bem como determinar as lacunas no estudo.

O presente estudo é uma continuação do trabalho de demolição seletiva utilizando sistemas dinâmicos realizado pelo Perpétuo em 2015, o qual fez o acompanhamento desde a fase de demolição até a destinação final dos resíduos. Deste modelo, delimitou-se o escopo desta ACV conforme os resultados das visitas técnicas e empregou-se, para Avaliação de Impacto de Ciclo de Vida (AICV), o software Revit 2013 da Autodesk, visto que o levantamento de dados necessários à fase de pré-uso do projeto original não foi disponibilizado, quantificando, assim, os principais materiais considerados na AICV: concreto, aço, madeira, vidro, tijolos, alumínio e cobre. Nesta etapa, alguns limites foram demarcados para obter um inventário que satisfizesse os requisitos de um estudo empírico. A unidade funcional definida para o estudo é de uma

tonelada de resíduos provenientes da demolição de três prédios entregues a sua destinação final: aterro, planta de reciclagem ou planta de distribuição de matérias para reuso. A fronteira geográfica do estudo compreende o limite da fonte dos materiais demolidos, Copacabana, até a entrega dos produtos nas plantas de reciclagem e reuso e/ou o aterro. O presente estudo trata-se de um ACV do berço ao túmulo “cradle to gate”. Com o uso do software GaBi, do banco de dados ReCiPe v1.08 e aliado aos dados coletados no Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, criou-se uma modelagem do sistema de demolição, conforme a Figura 1.

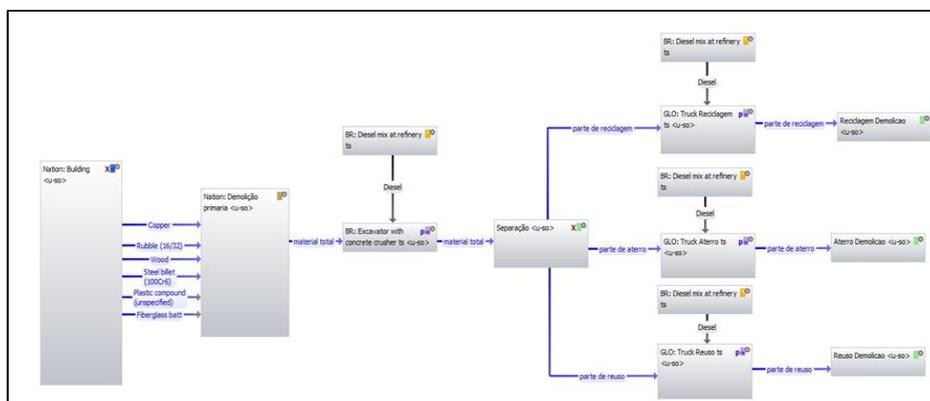


Figura 1: Modelagem do sistema de demolição do estudo de caso.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma vez em posse do inventário, pode-se prosseguir com a Avaliação de Impacto de Ciclo de Vida (AICV) do sistema em estudo, analisando todas as entradas e saídas do sistema para classificá-las em diferentes categorias de impacto que reflitam o perfil ambiental da produção de 1 tonelada de resíduos da construção e demolição (RCD). A Tabela 1 mostra os resultados da AICV através da metodologia ReCiPe v1.08.

Tabela 1: Resultados da AICV Demolição para produção de 1 tonelada de resíduos da construção e demolição (RCD) pela metodologia ReCipe.

Categorias de Danos	Categorias de Impacto	Unidade	Total	%
Saúde Humana	Mudanças Climáticas	DALY	1,61	11,3%
	Depleção da Camada de Ozônio	DALY	8,32e-9	
	Toxicidade Humana	DALY	12,3	86,4%
	FormaçãoFotoquímica	DALY	0,00132	
	Material Particulado	DALY	0,313	2,2%
	RadiaçãoIonizante	DALY	2,665E-5	
Ecossistemas	Mudanças Climáticas para os Ecossistemas	espécies.ano	0,0829	40,2%
	AcidificaçãoTerrestre	espécies.ano	0,000635	0,3%
	Eutrofização da Água	espécies.ano	5,39E-5	
	EcotoxicidadeTerrestre	espécies.ano	0,00015	
	Ecotoxicidade da Água	espécies.ano	2,17E-5	
	EcotoxicidadeMarinha	espécies.ano	0,00806	3,9%
	Ocupação da Terra Agrícola	espécies.ano	0,114	55,3%
Consumo de Recursos	Ocupação da Terra Urbana	espécies.ano	x	
	Transformação da Terra Natural	espécies.ano	x	
	Depleção de RecursosMinerais	\$	0,0108	11,3%
	Depleção de CombustíveisFósseis	\$	19,2	99,9%

Pode-se observar que, para os impactos da categoria de danos “Saúde Humana” (em DALY), os mais impactantes são: Toxicidade humana (86,4%), seguida de Mudanças Climáticas (11,3%) e Material Particulado (2,2%). Para a categoria de danos “Ecossistemas” (em espécie. ano), o principal impacto é o de Ocupação da Terra Agrícola (55,3%), seguida de Mudanças Climáticas para os Ecossistemas (40,2%); e finalmente, para a categoria de danos “Consumo de Recursos” (em \$), o impacto à Depleção de Combustíveis Fósseis (99,9%).

Os resultados dessa AICV também podem ser avaliados com relação à contribuição de cada processo nas diferentes categorias de impactos ambientais. A Figura 2 apresenta essas contribuições na forma de um gráfico de barras, em que foi utilizada a metodologia ReCiPe Endpoint. Podemos notar pela Figura 2 que as cores predominantes são a laranja e azul, que correspondem ao uso de diesel, responsável pela maior parte dos impactos ambientais de todas as categorias analisadas; este contribui principalmente para as categorias Mudanças Climáticas e Toxicidade Humana. Também é possível notar que o maior impacto está relacionado com a distribuição para a reciclagem, seguido do reuso, aterro e, por fim, à demolição propriamente dita.

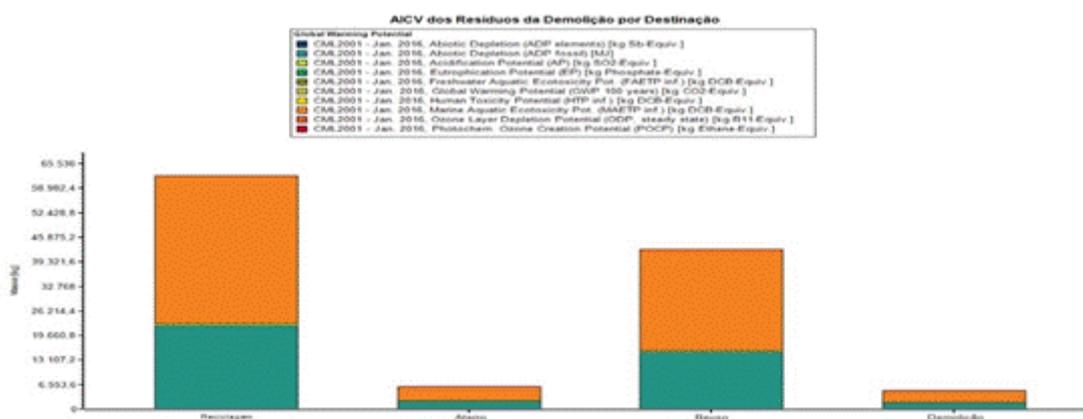


Figura 2: Resultados da AICV Demolição para produção de 1 tonelada de resíduos da construção e demolição (RCD) pela metodologia ReCiPe Endpoint.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho avaliou-se o ciclo de vida de uma demolição seletiva e a gestão dos resíduos de três prédios no bairro de Copacabana, Rio de Janeiro. Os resultados do inventário do ciclo de vida mostraram o consumo de quantidades significativas de diesel, a qual depende da distância percorrida desde a fonte até a sua destinação de reuso, reciclagem, ou aterro. Além disso, a AICV através da metodologia ReCiPe v1.08 demonstrou que as categorias de impactos ambientais mais relevantes são depleção de combustíveis fósseis, seguido de toxicidade humana e de mudanças climáticas. Desta forma, com a avaliação do ciclo de vida, podem-se verificar os impactos à saúde humana e ao meio ambiente e propor medidas mitigadoras para tornar o processo mais sustentável e, conseqüentemente, mais competitivo no mercado. Trabalhos futuros e políticas que invistam em estudos aprofundados a respeito da viabilidade técnico-econômica sobre como lidar com os resíduos de construção e demolição civil no país são altamente recomendados.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CnPq, pela bolsa concedida e pelo apoio à pesquisa; aos orientadores e co-orientadores, que me ajudaram a desenvolver o presente trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Gestão Ambiental - Avaliação do Ciclo de Vida - Princípios e Estruturas. NBR ISO 14040, 2009.
- BLENGINI, G. A. Life cycle of buildings, demolition and recycling potential: A case study in Turin, Italy. **Building and Environment**, v.4, p 319–330, 2009.
- CHUNG, S. S.; LO C. W. H. Evaluating sustainability in waste management: the case of construction and demolition, chemical and clinical wastes in Hong Kong. **Resources, Conservation and Recycling**,v.37, p 119–145, 2003.
- COUTO, A. B.; COUTO, J. P.; CARDOSO, T. J. M. Desconstrução: uma ferramenta para a sustentabilidade da construção. **Anais do 6º Seminário brasileiro da gestão do processo de projeto na construção de edifícios**, São Paulo, Brasil, 2006.
- CITHERLET, S.; DEFAUX, T. Energy and environmental comparison of three variants of a Family house during its whole life span. **Building and Environment**, v.2, p 1-8, 2007.
- DA COSTA, N. Planejamento de programas de reciclagem de resíduos de construção e demolição no Brasil: uma análise multivariada. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v.12(4), p 446-459, 2007.
- LIMA, S. A formação da mineração urbana no país – Reciclagem de RCD e a produção de agregados. [Tese de Doutorado].
- MERCANTE, I. T.; BOVEA, M. D.; FORES, V. I.; ARENA, A. P. Life cycle assessment of construction and demolition wastemanagement systems: a Spanish case study. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, v.17, p 232 – 241, 2012.
- ORTIZ O.; Pasqualino, J. C.; Castells F.Environmental performance of construction waste: comparing three scenarios from a case study in Catalonia, Spain. **Waste Management**, v.30(4), p 646 – 654, 2010.
- PERPÉTUOS, M. Análise do Impacto ambiental através de sistemas dinâmicos. **Jornada de Iniciação científica CETEM**, 2015.

ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE TERRAS-RARAS A PARTIR DE UMA MONAZITA BRASILEIRA

STUDY OF RARE EARTHS EXTRACTION FROM BRAZILIAN MONAZITE

Matheus Martins Pacheco Faria

Aluno de Graduação de Engenharia Química 6º período, Universidade Federal
do Rio de Janeiro - UFRJ

Período PIBIC/CETEM: Outubro de 2016 a Julho de 2017

mfaria@cetem.gov.br

Marisa Nascimento

Orientadora, Engenheira Química, D.Sc.

marisa@cetem.gov.br

RESUMO

Neste trabalho, teve como objetivo determinar quais variáveis podem estar influenciando, positiva ou negativamente, para as concentrações dos íons contaminantes Fe e Th em licores originados do tratamento de baking ácido seguido de lixiviação aquosa de um pré-concentrado mineral, contendo monazita como principal carreador de TR e Th, além de Fe, contido nas fases principais goethita e hematita. Os ensaios foram realizados utilizando um planejamento do tipo Plackett-Burman, totalizando oito testes, com condições previamente estabelecidas, adicionando-se duas réplicas. Os resultados mostraram boas extrações para TR e Th. Para TR, as variáveis temperatura de baking, tempo de lixiviação e razão ácido/amostra foram as mais importantes do processo. No entanto a análise estatística, para determinação das variáveis que influenciaram na extração do Th, não puderam ser determinadas, pois as extrações foram máximas para todos os testes. Para o elemento Fe foi possível verificar que algumas variáveis investigadas, nos níveis estabelecidos, influenciaram na seletividade da rota para a extração das TR, sendo estas, temperatura de baking, tempo de lixiviação e razão ácido/amostra. Estudos futuros estão sendo planejados para a otimização dessa rota estudada.

Palavras-chave: monazita, lixiviação, hidrometalurgia, terras-raras.

ABSTRACT

In this work, the study was based on determining which variables may be influencing, positively or negatively, for the concentrations of contaminants ions Fe and Th in liquors originated from acid baking treatment, followed by a pre-concentrated mineral aqueous leaching, which contains monazite as the principal carrier of RE and Th, besides Fe, restrained in the main phases goethite and hematite. The tests were performed based on a Plackett-Burman plan design, totaling eight tests, with previously established conditions, adding two replicates. The results showed good extractions for RE and Th. For RE, the variables baking temperature, leaching time and acid/sample ratio were the most important for the process. However, the statistical analysis for the determination of the variables which have influenced the Th extraction were not able to be determined, since the extractions were maximum for all tests. For the Fe element, it was possible to verify that some investigated variables, at established levels, have influenced at the selectivity of the route for the RE extraction, which were, baking temperature, leaching time and acid/sample ratio. Future studies are being planned for the optimization of the studied route.

Key-words: monazite, leaching, hydrometallurgy, rareearths.

1. INTRODUÇÃO

Existem duas rotas hidrometalúrgicas importantes para a produção de terras-raras (TR) a partir de minérios fosfatados, uma que trata do ataque químico de uma monazita por H_2SO_4 , e uma segunda por NaOH, $CaCO_3$ ou uma mistura alcalina. Neste trabalho, tratou-se apenas da rota ácida, ou seja, ataque químico de uma monazita por H_2SO_4 . Os elementos ferro (Fe) e tório (Th) são contaminantes comuns que, uma vez existentes nos licores de lixiviação, devem ser removidos antecipadamente à etapa de separação das TR. Extração por solventes, precipitação e adsorção são operações unitárias hidrometalúrgicas comuns, que podem ser usadas com esse objetivo (Gupta & Krishnamurthy, 2005).

De uma maneira geral, na rota ácida, as TR e o Th presentes nas mesmas fases minerais são convertidos para sulfatos por banking ácido. Por causa de sua extrema estabilidade, esses minerais não são facilmente atacados por ácidos ou bases (Lapidus & Doyle, 2015) necessitando de condições extremas de extração, o que desencadeia a extração conjunta desses elementos. O Th, já nesta primeira etapa, consome parte do ácido requerido, indo para o licor. A remoção do Th do licor, originado da extração de TR, apresenta-se extremamente necessária principalmente devido à natureza radioativa do elemento Th nos minerais que contém TR (Habashi, 2013).

Ademais, em alguns depósitos minerais, a monazita pode ocorrer disseminada conjuntamente com fases minerais de Fe, como por exemplo, hematita e goetita. Quando as características minerais da amostra permitem, as fases minerais contendo Fe podem ser separadas por flotação, em muitos casos do tipo reversa. E, então, os rejeitos dessa operação são concentrados minerais de TR que posteriormente são direcionados às etapas hidrometalúrgicas (Li & Yang, 2014). No entanto, em alguns casos, os processos de concentração mineral não são capazes de liberar os minerais de TR de outras fases minerais contendo Fe devido à complexidade de suas mineralogias.

A remoção de Fe dos licores de lixiviação requer grandes quantidades de reagentes tais como óxidos, carbonatos ou hidróxidos de cálcio. Além disso, o descarte desses precipitados de Fe pode elevar os custos de processamento podendo inclusive afetar a viabilidade econômica do projeto. Assim, é de suma importância no estudo da extração de TR o controle das fases minerais contendo Fe.

Dentro desse aspecto, o controle das variáveis de lixiviação pode auxiliar em uma recuperação seletiva das TR frente ao Fe e ao Th.

2. OBJETIVO

Neste trabalho, procurou-se determinar quais variáveis podem estar influenciando para um aumento da concentração dos íons Fe e Th em licores originados da extração de TR, a partir da monazita, pelo processo de baking ácido.

3. METODOLOGIA

As fases minerais presentes na amostra original foram caracterizadas por difração de raios-X e mostrou que os minerais principais são a barita, goethita, hematita, monazita, além de quartzo e magnetita (Neumann *et. al.*, 2015). Os mesmos autores verificaram a característica da amostra de apresentar baixa liberação. Para os testes, foi utilizado um pré-concentrado dessa amostra de minério de monazita produzido por operações de concentração mineral por Silva & Matiolo (2016). A composição química desse pré-concentrado, obtida por fluorescência de raios-X (FRX, Panalytical, Modelo AXIOS), é mostrada na Tabela 1. Os teores de enxofre foram determinados por analisador LECO-SC 632.

Verifica-se que o pré-concentrado apresenta um % total de TR em torno de 2,73%, prevalecendo as TR leves La, Ce, Nd e Pr. O elemento Th encontra-se na amostra em uma concentração de 0,34 %.

Embora a amostra original tenha recebido tratamento anterior de concentração mineral, o Fe ainda se apresenta em valores percentuais que podem afetar efetivamente o consumo de ácido durante o baking. O Fe é o contaminante principal, sendo 57% da composição química.

Tabela 1: Composição química (em % base óxido) do pré-concentrado, obtida por fluorescência de raios-X (FRX).

Na₂O	MgO	Al₂O₃	SiO₂	P₂O₅	CaO	TiO	Zr₂O	Ce₂O	PbO	ThO₂
0,22	0,67	0,56	4,50	3,20	0,20	4,00	0,14	0,76	0,34	0,34
MnO	Fe₂O₃	ZnO	SrO	Nb₂O₅	BaO	La₂O₃	Gd₂O₃	Nd₂O₃	Pr₆O₁₁	S
3,30	57,00	0,31	0,30	3,90	6,70	0,87	0,17	0,69	0,24	1,90

Os ensaios da rota ácida, foram realizados utilizando um planejamento de experimentos do tipo Plackett-Burman, com um total de oito testes adicionado a duas réplicas referentes aos testes 6 e 7. Amostras de aproximadamente 100g do pré-concentrado foram submetidas a um baking ácido em forno mufla em condições estabelecidas na Tabela 2, seguido de lixiviação aquosa em temperaturas pré-determinadas. Após filtragem a amostra foi lavada com água deionizada. Os resíduos sólidos finais foram secos em estufa à 60°C por 3h, pulverizados em pulverizador de disco para que atingissem granulometria inferior à 106µm e, então, analisados por fluorescência de raios-X para verificação dos % extraídos dos elementos investigados.

Tabela 2: Planejamento de ensaios de baking ácido.

	Ácido/ Amostr a (t/t)	Tempo de Forno (h)	Temp. do Forno (°C)	Tempo Lixiviação (h)	Temp. Lixiviação (°C)	H₂O/ Amostra Lixiviação (t/t)	H₂O/Amostra Lavagem (t/t)
Teste 1	1,2/1,0	3,0	350	0,5	80,0	2,0/1,0	2,0/1,0
Teste 2	1,2/1,0	3,0	250	2,0	25,0	2,0/1,0	3,0/1,0
Teste 3	1,2/1,0	1,0	350	0,5	25,0	3,0/1,0	3,0/1,0
Teste 4	0,8/1,0	3,0	250	0,5	80,0	3,0/1,0	3,0/1,0
Teste 5	1,2/1,0	1,0	250	2,0	80,0	3,0/1,0	2,0/1,0
Teste 6	0,8/1,0	1,0	350	2,0	80,0	2,0/1,0	3,0/1,0
Teste 7	0,8/1,0	3,0	350	2,0	25,0	3,0/1,0	2,0/1,0
Teste 8	0,8/1,0	1,0	250	0,5	25,0	2,0/1,0	2,0/1,0

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de extração são apresentados nas Figuras 1 e 2. Frente aos resultados obtidos, é evidente o sucesso da rota ácida quanto à extração das TR, cujos percentuais de extração variaram entre 70% e 100%, aproximadamente. Por se apresentar na mesma fase mineral, o Th, um dos principais contaminantes estudados, também apresenta alto teor de extração, todos em torno de 100%. O Th e as TR presentes nas mesmas fases minerais são convertidos a sulfatos no baking sulfúrico. O Th, então, já nesta etapa, consome parte do ácido requerido, indo para o licor. Sendo assim, dentro das condições experimentais propostas, a seletividade quanto à separação do Th parece ser de difícil viabilidade, uma vez que para todos os testes realizados,

incluindo-se as réplicas, o percentual de extração do Th foi máxima, necessitando então de uma reavaliação da rota ou mesmo de tratamentos posteriores para a devida separação desse elemento presente no licor.

Quanto à extração do Fe, dentro das condições propostas, os valores de extração se mostraram menores (Figura 2), variando entre 45% e 70%. Isso poderia indicar uma possível seletividade frente às TR pelo controle das variáveis operacionais.

Nas Figuras 3 e 4 são mostrados os diagramas de Pareto para investigação das variáveis de processo sobre a variável %TR e da razão %TR/%Fe. O elemento Th, por apresentar os mesmos valores de extração máxima para todos os testes, não apresenta variância estatística e por esse motivo não foi possível o levantamento do diagrama de Pareto. Assim, supõe-se que, dentre as condições propostas, as variáveis que beneficiarem a extração de TR, beneficiarão concomitantemente a remoção de Th, sendo então necessários estudos futuros tanto em outras condições operacionais na rota proposta, quanto para novas operações hidrometalúrgicas com esse mesmo objetivo.

É possível verificar na Figura 3 que a razão ácido/amostra, utilizada na etapa de baking é a variável mais importante do processo para a extração das TR (com 90% de significância estatística). Também temos o tempo de lixiviação como variável significativa para o processo de liberação dos sulfatos de TR convertidos. Para a liberação das TR ainda se destaca a significância da Temperatura do Baking, que neste caso, tem efeito negativo, ou seja, um aumento da temperatura do forno tenderia, em uma avaliação preliminar, a atrapalhar a liberação das TR para o licor de lixiviação.

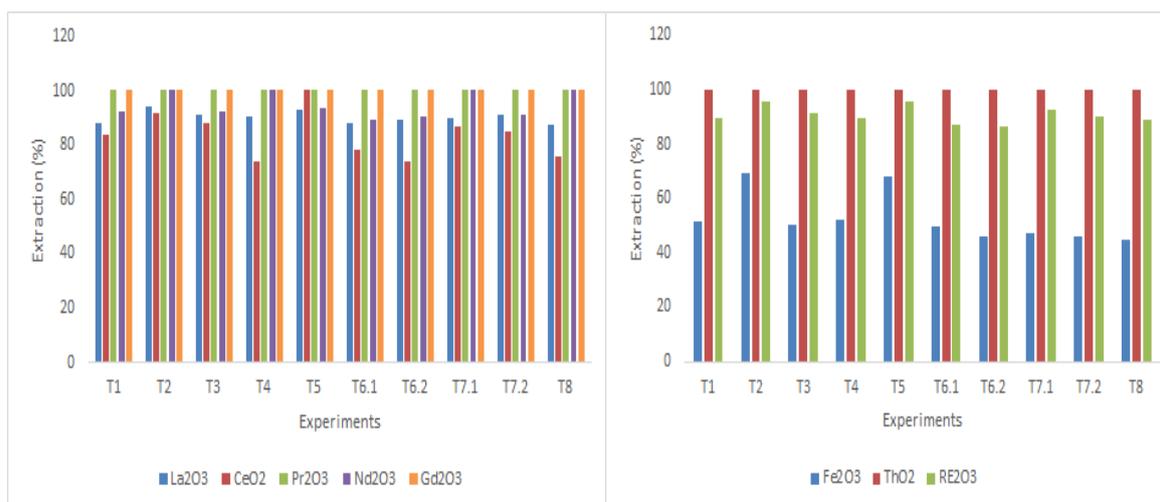


Figura 1: Resultados de extração de TR para rota ácida.

Figura 2: Resultados de extração de Fe, Th e TR totais para rota ácida.

Tratando-se da remoção de Fe, é mostrado na Figura 4 que dentro das variáveis propostas, três delas influenciam para aumentar a razão %TR/%Fe, ou seja, para aumentar a remoção de TR e/ou diminuir a quantidade de contaminante (Fe) presente no licor de extração. Dentre as variáveis que mais influenciam significativamente cita-se a temperatura do baking, a razão ácido/amostra e tempo de lixiviação (com 90% de confiança estatística). Assim, essa razão aumenta com o aumento da temperatura de baking, ou com a redução da quantidade de ácido, ou mesmo com a redução do tempo de lixiviação.

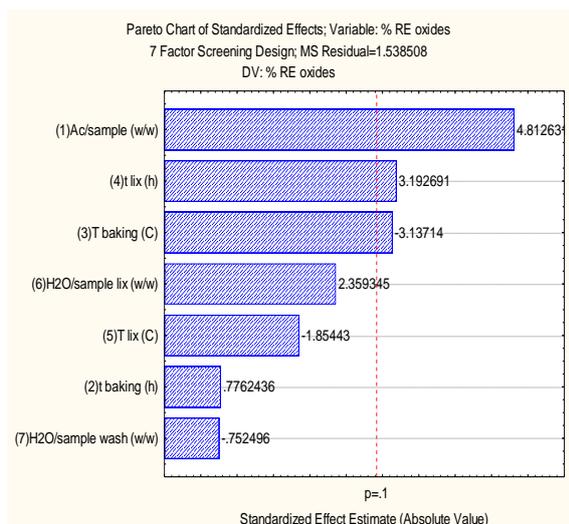


Figura 3: Diagrama de Pareto para os efeitos de variáveis como função do % de TR extraídas no banking ácido.

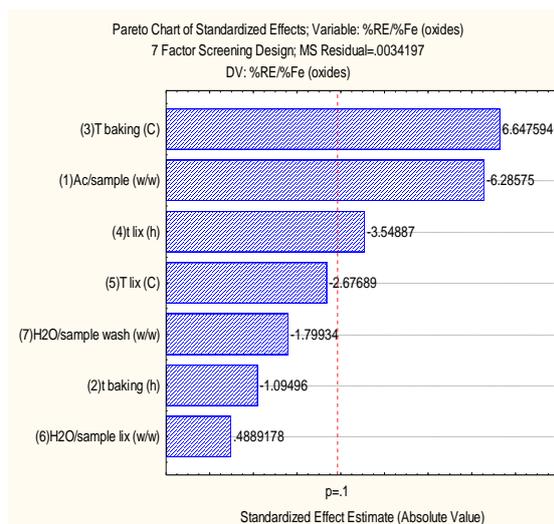


Figura 4: Diagrama de Pareto para os efeitos de variáveis como função da razão entre % de TR por % de Fe extraído no banking ácido.

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, é notória a viabilidade técnica da rota ácida na extração de TR de um pré-concentrado mineral contendo monazita. Ademais, essa rota, embora não apresente seletividade na extração do Th frente às TR, apresenta certa seletividade na remoção do Fe do licor.

Pelos resultados apresentados para Th, dentre as condições propostas, é possível citar como hipótese que as variáveis que beneficiaram a extração de TR provavelmente beneficiaram concomitantemente a remoção de Th, sendo então necessários estudos futuros tanto sobre outras condições operacionais na rota proposta quanto para novas operações hidrometalúrgicas com o objetivo de remoção desse elemento.

No caso do Fe foi possível verificar que algumas variáveis investigadas, nos níveis estabelecidos, influenciaram a seletividade da rota para a extração das TR, sendo estas, temperatura de baking, tempo de lixiviação e razão ácido/amostra.

Estudos estão sendo realizados com uma rota alcalina para a verificação das variáveis de processo frente aos mesmos contaminantes. Além disso, estudos futuros estão sendo planejados para a otimização dessa rota estudada.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família por todo apoio prestado ao longo da minha jornada, ao CNPq pelo auxílio financeiro. Ademais, agradeço, à minha orientadora, Marisa Nascimento por todo conhecimento transmitido, ao Pedro Henrique Rocha, parceiro de laboratório e a todos os contribuintes do CETEM que me auxiliaram.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GUPTA, C. K., KRISHNAMURTHY, N. Extractive metallurgy of rare earths. CRC press, NY, USA, 2005.
- HABASHI, F. Extractive metallurgy of rare earths. Canadian Metallurgical Quarterly, vol 52, n. 3, p. 224-233, 2013.
- LAPIDUS, G. T., DOYLE, F. M. Seletive thorium and uranium extraction from monazite II: Approaches to enhance the removal of radioactive contaminants. Hydrometallurgy, v.155, p. 161-167, 2015.

- LI, L. Z. AND YANG, X. China's rare earth ore deposits and beneficiation techniques. Proceedings of the 1st European Rare Earth Resources Conference, Milos Island, Greece, 4-7, p.28-39, September 2014.
- NEUMANN, R., MEDEIROS, E. B. Comprehensive mineralogical and technological characterization of the Araxá (SE Brazil) complex REE (Nb-P) ore, and the fate of its processing. International Journal of Mineral Processing, vol. 144, 2015.
- SILVA, M. C. N., MATIOLO, E. Estudo de concentração de monazita em uma amostra de um carbonato friável brasileiro, Jornada de Iniciação Científica do CETEM. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCTIC, Rio de Janeiro, RJ, 2016.

AVALIAÇÃO DO CICLO DE VIDA – ACV DA PRODUÇÃO DE ÓXIDOS DE TERRAS RARAS A PARTIR DE UM MINÉRIO BRASILEIRO

LIFE CYCLE ASSESSMENT - LCA OF THE PRODUCTION OF RARE EARTH OXIDES FROM A BRAZILIAN ORE

Michel Serra Sampaio

Aluno de Graduação de Engenharia Química, 8º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ.

Período PIBIC/CETEM: janeiro de 2016 a junho de 2017

msampaio@cetem.gov.br

Francisco Mariano da Rocha de S. Lima

Orientador, Engenharia Mineral, D. Sc

flima@cetem.gov.br

Giancarlo Alfonso Lovón-Canchumani

Co-orientador, Planejamento Energético, D. Sc

gcanchumani@cetem.gov.br

RESUMO

Os elementos de terras raras (ETRs) são um grupo de metais cuja importância no novo mundo tecnológico vem aumentando cada vez mais, pois possuem propriedades únicas que são essenciais para o desenvolvimento de algumas tecnologias, como por exemplo, a energia eólica. No entanto, a produção desses elementos está associada a muitos problemas ambientais, já que ela consome grandes quantidades de energia e recursos, além de produzir elementos radioativos; por isso, estudos de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) são necessários para se determinar os potenciais impactos gerados por essa produção. O objetivo do presente estudo é avaliar o ciclo de vida da produção de elementos de terras raras a partir de um minério brasileiro, baseada na norma ISO 14040. A metodologia de avaliação dos impactos utilizada foi a ReCiPe e o software utilizado para o tratamento dos dados foi o SimaPro 8.02. Os resultados da ACV mostraram um consumo de quantidades significativas de H_2SO_4 , HCl e NH_4OH , além da geração de resíduos radioativos de tório e urânio. Foi constatado também que os principais impactos ambientais do ciclo de vida de ETRs são referentes às categorias de Mudanças Climáticas para a Saúde Humana, Mudanças Climáticas para os Ecossistemas e à Depleção de Combustíveis Fósseis.

Palavras-chave: Avaliação do ciclo de vida; elementos de terras raras; minério brasileiro.

ABSTRACT

Rare earth elements (RREs) are a group of metals whose importance in the new technological world has been increasing, since they have unique properties that are essential for the development of some technologies such as wind energy, for example. However, the production of these elements is associated with many environmental problems, because it consumes great amounts of energy and resources, besides producing radioactive elements; therefore, Life Cycle Assessment (LCA) studies are necessary to know the potential impacts generated by this production. The objective of the present study is to assess the life cycle of the production of rare earth elements from a Brazilian ore, based on ISO 14040. The methodology used to evaluate the impacts was ReCiPe and the software used for data processing was SimaPro 8.02. The results of the ACV showed a consumption of significant amounts of H_2SO_4 , HCl and NH_4OH , besides the generation of radioactive waste of thorium and uranium. It was also found that the main environmental impacts of the RREs life cycle are related to the categories of Climate Change for Human Health, Climate Change for Ecosystems and Fossil Fuels Depletion.

Keywords: Life cycle assessment; rare earth elements; Brazilian ore.

1. INTRODUÇÃO

Os elementos de terras raras (ETRs) são definidos como os 15 elementos do grupo dos lantanídeos e mais dois elementos, ítrio (Y) e escândio (Sc), que também são considerados como ETRs devido às suas propriedades físico-químicas semelhantes e por ocorrerem nos mesmo depósitos minerais. As terras raras estão presentes em cerca de 200 espécies minerais conhecidas; no entanto, somente em algumas delas ocorrem em concentrações suficientes para se justificar a sua exploração, entre elas a monazita, a bastnasita, o xenotímio e argilas iônicas (Koltun & Tharumarajah, 2014).

Zaimes *et al.* (2015) evidenciou que a extração de ETRs traz à área da mineração graves problemas e impactos, como o esgotamento de recursos naturais, poluição da água, poluição do ar e a exposição a materiais radioativos; é fundamental, portanto, destacar a importância de quantificar os impactos à saúde humana e ao meio ambiente de toda a produção desses elementos a fim de verificar os pontos críticos da mineração e tentar contorná-los para se ter uma produção mais sustentável. Outra preocupação é a grande quantidade de rejeitos no processo de obtenção dos ETRs, que podem conter elementos radioativos como urânio e tório, altamente contaminantes ao meio ambiente.

Para se quantificar e avaliar corretamente os impactos ambientais causados por um produto ou processo, a metodologia mais utilizada é a avaliação do ciclo de vida (ACV), que considera de forma integral o consumo de recursos e as emissões para o ambiente ao longo de todos os estágios do ciclo de vida do objeto em estudo. Dada a necessidade crítica de avaliações de sustentabilidade ambiental da produção de elementos de terras raras, o presente trabalho tem como objetivo avaliar os impactos ambientais da produção de ETRs a partir de um minério brasileiro utilizando a metodologia da ACV, baseada na norma ISO 14040 (2009). Apesar de existirem no Brasil reservas minerais de terras raras, o país ainda não tem uma produção com preços competitivos para uma mineração desses elementos em larga escala; com isso, as informações sobre a produção brasileira ainda encontram-se bastante deficientes de um banco de dados sólido que reflita as verdadeiras características minerais do Brasil. Este trabalho também serve para adicionar à base de dados da produção de ETRs os impactos ambientais em todo o seu ciclo de vida, fornecendo uma compreensão mais abrangente do perfil ambiental da produção brasileira desses elementos e incluindo detalhes específicos para o Brasil através de uma avaliação completa da produção na indústria nacional.

2. OBJETIVO

O objetivo do presente estudo é avaliar o ciclo de vida da produção de elementos de terras raras a partir de um minério brasileiro, a fim de determinar os impactos causados ao longo desse processo e propor medidas mitigadoras para tornar a produção mais sustentável.

3. METODOLOGIA

Com base na ISO 14040 (2009), a metodologia da avaliação do ciclo de vida inclui as seguintes etapas: 1) definição de objetivo e escopo, para determinar a intenção de aplicação, o público alvo e a justificativa de condução de cada processo, bem como os limites do sistema da avaliação em questão; 2) análise do inventário do ciclo de vida, para a quantificação das entradas e saídas de materiais e/ou energia que são necessários para as várias etapas do processo e os seus resultados correspondentes; 3) avaliação dos resultados da ACV e seus impactos sobre diferentes parâmetros ambientais, para obter uma aproximação quantitativa dos impactos ambientais; 4) interpretação, para avaliar e resumir os resultados obtidos a fim de se chegar a uma conclusão significativa, bem como determinar as lacunas no estudo (Vahidi *et al.*, 2016).

De acordo com a metodologia da ACV, o objetivo do presente estudo é avaliar o ciclo de vida da produção de elementos de terras raras a partir de um minério brasileiro, cuja unidade funcional definida é de 4 quilos de óxidos de terras raras provenientes da fração leve e 2 quilos de óxidos na forma de hidróxido úmido das frações média e pesada. Para efeito de cálculos, foi considerada que a obtenção da monazita utilizada na produção de ETRs ocorreu a partir do resíduo de beneficiamento do nióbio com as características de Araxá/Minas Gerais, ou seja,

toda a fase referente à extração da monazita da mina foi descartada. Com o uso do software SimaPro 8.02, do banco de dados Eco-Invent e aliado aos dados coletados no Centro de Tecnologia Mineral - CETEM (Shaw, 1957; Da Cunha & Wildhagem, 2016), criou-se o modelo de produção conforme a Figura 1.

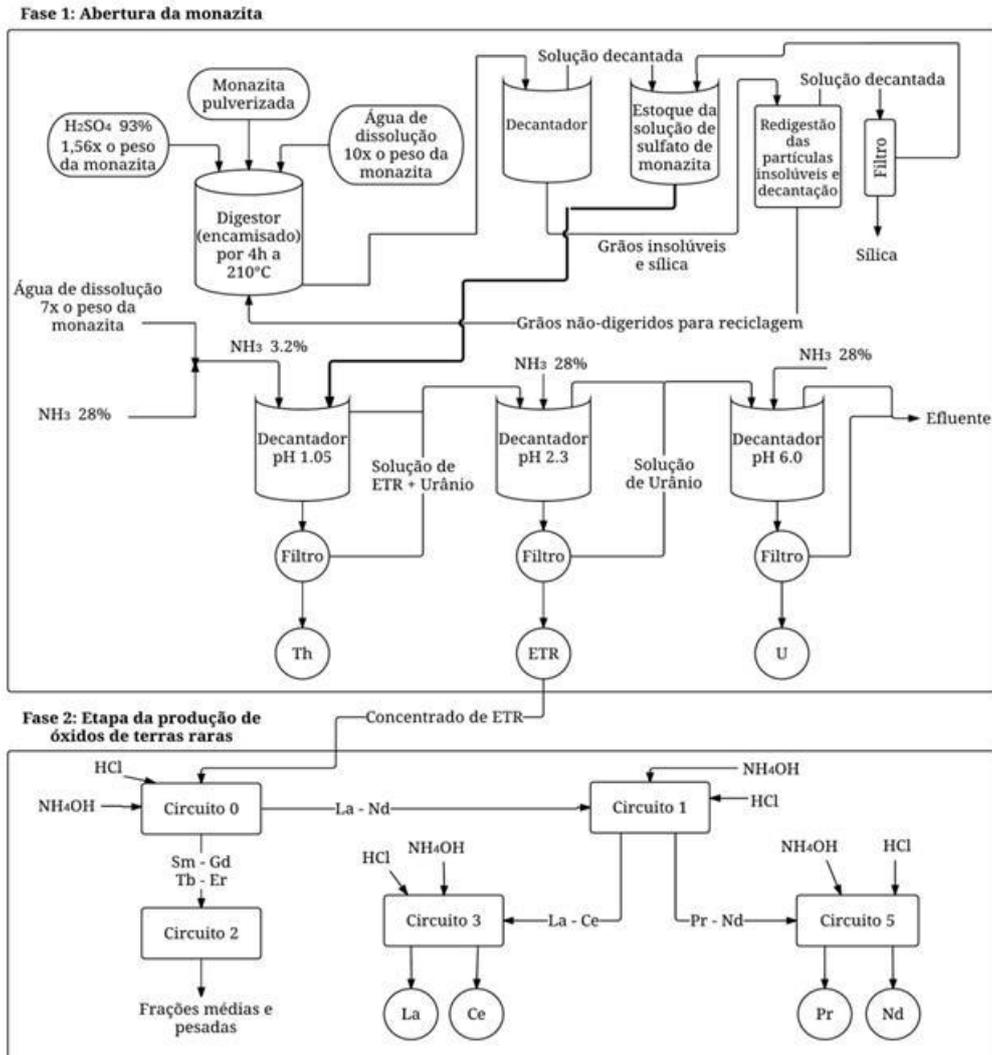


Figura 1: Modelagem do sistema da produção de óxidos de terras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O inventário do ciclo de vida (ICV) das entradas e saídas de energia e insumos foi feito a partir de fontes de informação publicamente disponíveis, principalmente do banco de dados de inventários de ciclo de vida Eco-Invent e outras bases de dados de ICV, combinado com a modelagem e estimativas desenvolvidas durante o estudo. Duas considerações foram feitas a fim de proceder com os cálculos do inventário: para o consumo de energia elétrica, foi selecionada a eletricidade brasileira no banco de dados do Eco-Invent3; e os processos de pós-tratamento dos resíduos radioativos de tório e urânio não foram levados em consideração. A Tabela 1 mostra os resultados da AICV através da metodologia ReCiPe.

Tabela 1: Resultados da AICV da produção de óxidos de terras raras pela metodologia ReCiPe.

Categorias de Danos	Categorias de Impacto	Unidade	Total	%
Saúde Humana	Mudanças Climáticas	DALY	1,77E-04	66%
	Depleção da Camada de Ozônio	DALY	7,44E-08	0%
	Toxicidade Humana	DALY	2,18E-05	8%
	FormaçãoFotoquímica	DALY	1,51E-08	0%
	Material Particulado	DALY	6,87E-05	26%
	RadiaçãoIonizante	DALY	3,36E-07	0%
Ecossistemas	Mudanças Climáticas para os Ecossistemas	espécies.ano	1,00E-06	85%
	AcidificaçãoTerrestre	espécies.ano	4,47E-09	0%
	Eutrofização da Água	espécies.ano	2,39E-09	0%
	Ecotoxicidade Terrestre	espécies.ano	8,82E-09	1%
	Ecotoxicidade da Água	espécies.ano	3,19E-11	0%
	Ecotoxicidade Marinha	espécies.ano	7,71E-11	0%
	Ocupação da Terra Agrícola	espécies.ano	8,22E-08	7%
	Ocupação da Terra Urbana	espécies.ano	2,80E-08	2%
	Transformação da Terra Natural	espécies.ano	4,39E-08	4%
Consumo de Recursos	Depleção de RecursosMinerais	\$	1,08E+00	16%
	Depleção de CombustíveisFósseis	\$	5,79E+00	84%

Os resultados dessa AICV também podem ser avaliados com relação à contribuição de cada insumo do processo nas diferentes categorias de impactos ambientais. Podemos notar pela Figura 2 que as cores predominantes são a rosa e a cinza, correspondendo respectivamente ao uso de hidróxido de amônio e de ácido clorídrico, este último responsável pela maior parte dos impactos ambientais em quase todas as categorias analisadas. Também é possível notar a cor azul, referente ao uso de ácido sulfúrico, que contribui em menor proporção em quase todas as categorias e significativamente nas categorias Transformação da Terra Natural, Ocupação da Terra Agrícola e Ecotoxicidade Terrestre.

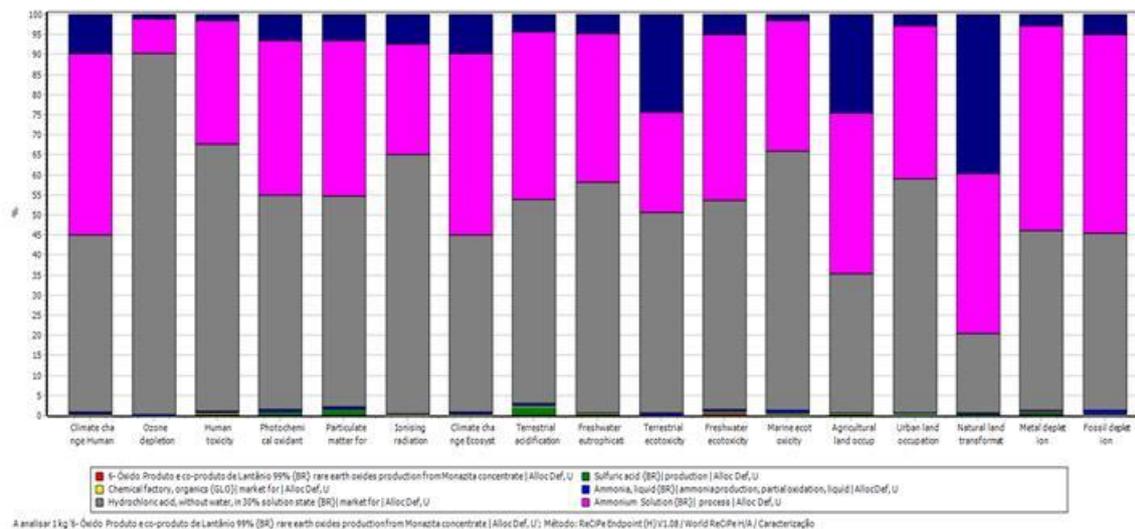


Figura 2: Resultados da AICV da produção de óxidos de terras raras pela metodologia ReCiPe.

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo apresentar o primeiro estudo de avaliação do ciclo de vida da produção de óxidos de terras raras a partir de um minério brasileiro, levando em consideração as características da produção desses óxidos no Brasil e fornecendo resultados que se aproximam ao máximo da realidade do país. Os resultados do inventário mostraram o consumo de quantidades significativas de H_2SO_4 , HCl e NH_4OH , além da geração de resíduos radioativos de tório e urânio, altamente contaminantes ao meio ambiente. Além disso, a AICV através da metodologia ReCiPe evidenciou que as categorias de impactos ambientais mais relevantes ao ciclo de vida da produção de ETRs são: Mudanças Climáticas para a Saúde Humana, Mudanças Climáticas para os Ecossistemas e a Depleção de Combustíveis Fósseis.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Cnpq, pela bolsa concedida e pelo apoio à pesquisa; aos meus orientadores e co-orientadores, que me ajudaram a desenvolver o presente trabalho; aos meus amigos e familiares, que me deram suporte e motivação durante o projeto; e a Deus, por ter permitido que o trabalho fosse concluído com sucesso.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Gestão Ambiental - Avaliação do Ciclo de Vida - Princípios e Estruturas. NBR ISO 14040, 2009.
- DA CUNHA, J. W. S. D.; WILDHAGEN, G. R. da S. Elaboração de modelo de produção de elementos e óxidos de terras raras. **CW CONSULTORIA QUÍMICA E AMBIENTAL LTDA – Relatório técnico**, 21p, 2016.
- SHAW, K. G. A process for separating thorium compounds from monazite sands. **Retrospective Theses and Dissertations**, paper 12740, 1953.
- VAHIDI, E.; NAVARRO, J.; ZHAO, F. An Initial Life Cycle Assessment of Rare Earth Oxides Production From Ion-Adsorption Clays. **Resources, Conservation and Recycling**, v.113, p 1–11, 2016.
- ZAIMES, G.G.; HUBLER, B.J.; WANG, S.; KHANNA, V. Environmental Life Cycle Perspective on Rare Earth Oxide Production. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v.3 (2), p 237–244, 2015.

ORGANOFILIZAÇÃO DE PALYGORSKITA PARA ADSORÇÃO DE GLIFOSATO EM EFLUENTE AQUOSO

ORGANOFILIZATION OF PALYGORSKITE FOR ADSORPTION OF GLIPHOSATE IN AQUEOUS EFFLUENT

Patrícia Viana Rodrigues

Aluna de Química com Atribuição Tecnológica 10º período, UFRJ
Período de Estágio no CETEM: outubro de 2016 a julho de 2017,
pviana@cetem.gov.br

Luiz Carlos Bertolino

Orientador, Geólogo, D.Sc.
lcbertolino@cetem.gov.br

Vitor Schwenck Brandão

Co-orientador, Geólogo, M.Sc.
vbrandao@cetem.gov.br

RESUMO

Palygorskita é um argilomineral formado por silicato de alumínio e magnésio hidratado que apresenta carga superficial negativa. Estudos recentes indicam que a palygorskita pode ser usada para remoção de glifosato, princípio ativo de herbicidas, em meio aquoso através da adsorção. É necessário organofilizar a palygorskita com surfactante aniônico a fim de mudar a sua carga superficial para positiva e, desse modo, promover a interação com o glifosato. Este trabalho visou a organofilização da palygorskita, oriunda do Piauí, com brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB) (1:1) para subsequente aplicação em ensaios de adsorção em batelada de solução de glifosato padrão e herbicida comercial em efluente aquoso. Os ensaios de adsorção foram realizados variando-se o tempo de agitação (contato entre a palygorskita com o efluente), concentração inicial, volume de efluente, massa de palygorskita organofilizada e pH. A amostra organofilizada foi caracterizada pelos métodos de espectroscopia na região de infravermelho (FTIR) e potencial Zeta (PZ). A análise do espectro FTIR da amostra após organofilização apresentou as bandas em 2.921, 2.851 e 1.468 cm^{-1} características de deformações axial assimétrica, simétrica e deformação angular característica de carbono secundário, respectivamente, o que sugere a organofilização da palygorskita. Observou-se por meio do potencial Zeta a mudança de carga superficial para positiva na palygorskita após adição de CTAB, desse modo, podendo aplicá-la em ensaios de adsorção, nos quais os resultados mais significativos evidenciaram capacidade de cerca de 90% de remoção de glifosato em efluente aquoso.

Palavras chave: palygorskita, adsorção, glifosato.

ABSTRACT

Palygorskite is a hydrated magnesium aluminum silicate claymineral with a negative surface charge. Recent studies indicate that palygorskite can be used for the removal of glyphosate, the active principle of herbicides, in aqueous media through adsorption. It is necessary to organophilize palygorskite with anionic surfactant in order to change its surface charge to positive and thus, enable the interaction with glyphosate. This work aimed the organophilization of palygorskite, from Piauí, benefited with cetyltrimethyl ammonium bromide (1:1) for subsequent application in adsorption tests of standard glyphosate solution and commercial herbicide in aqueous effluent. The adsorption tests were carried out by varying the stirring time (contact between palygorskite and the effluent), concentration and volume of effluent, palygorskite organophilized mass and pH. The organophilic sample was characterized by infrared spectroscopy (FTIR) and Zeta potential (PZ) methods. The analysis of the FTIR

spectrum of the sample after organophilization showed the 2.921, 2.851 and 1.468 cm^{-1} bands characteristic of asymmetric, symmetric axial deformations and characteristic angular deformation of secondary carbon, respectively, which suggests the organophilization of palygorskite. It was observed in the result obtained by the Zeta potential the change of surface charge to positive in the palygorskite after addition of CTAB, making possible its application in adsorption tests, in which the most significant results showed capacity of about 90% of removal of glyphosate in aqueous effluent.

Keywords: palygorskite, adsorption, glyphosate.

1. INTRODUÇÃO

Palygorskita é um silicato de alumínio e de magnésio hidratado pertencente ao grupo das hornitas. Sua estrutura cristalina é do tipo 2:1 e é composta por microcanais e cristais alongados com hábito fibroso. O magnésio presente na camada octaédrica pode ser substituído isomorficamente por cátions trocáveis e desse modo, atribuir carga superficial negativa à palygorskita. As características estruturais destacadas explicam a sua alta área superficial (entre 125 e 210 m^2/g) e capacidade de troca catiônica, as quais favorecem a sua aplicação como adsorvedor de herbicidas (GALAN, 1996).

A partir de 1960, com a Revolução Verde, houve o incentivo ao desenvolvimento de tecnologias voltadas para a otimização da produção agrícola o que promoveu a crescente oferta de alimentos para a sociedade. No entanto, a aplicação de agrotóxicos na agricultura provocou consequências ambientais como a contaminação do solo e dos corpos d'água, como também problemas na saúde humana. Um dos compostos usados como princípio ativo de herbicidas comerciais é o glifosato que é um organofosfato. Este composto é encontrado, predominantemente, na forma aniônica em meio aquoso (JUNIOR e SANTOS, 2002). Um modo de remover este composto de efluente aquoso é utilizando palygorskita modificada com surfactante catiônico, processo chamado de organofilização. Isto é necessário a fim de mudar a carga superficial do argilomineral de negativa para positiva (XI *et al.*, 2010).

2. OBJETIVOS

O trabalho visou a organofilização da palygorskita, oriunda da região de Guadalupe (Piauí), a fim de aplicá-la em ensaios de adsorção para remoção de glifosato padrão e herbicida comercial presente em efluentes aquosos.

3. METODOLOGIA

A palygorskita previamente beneficiada com granulometria abaixo de 20 μm (Paly_20) e caracterizada foi organofilizada de acordo com a metodologia realizada por Middea (2014). Primeiro, adicionou-se em um becher 15 g de palygorskita e 1.000 mL de água deionizada dispersas em ultrassom por 1 h. Após este período, transferiu-se 15 g de brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB), ajustou-se o pH para 8 e manteve-se em ultrassom por 8 h. Por fim, realizou-se a lavagem da amostra com água deionizada e secagem em estufa a, aproximadamente, 55 $^{\circ}\text{C}$. Obteve-se aproximadamente 15 g de palygorskita organofilizada (Paly_201) que foi caracterizada por FTIR e medidas de PZ.

O PZ foi determinado no equipamento Zetasizer Nano ZS da Malvern. A análise de FTIR foi realizada no equipamento Nicolet6700-FTIR em uma faixa de comprimento de onda de 4.000 a 400 cm^{-1} , utilizando pastilha de KBr.

A Paly_201 foi submetida a ensaios de adsorção em batelada com solução de glifosato padrão e herbicida comercial (princípio ativo: glifosato). Nos experimentos com glifosato padrão utilizou-se, 0,1 e 1 g de amostra, 10 e 20 mL de solução, concentração 9,1 e 96 ppm. O tempo de agitação (contato do efluente com a palygorskita) variou entre 1 a 4 h.

Foram realizados 10 experimentos a fim de avaliar a capacidade adsorptiva da palygorskita, conforme detalhado na Tabela 1. Assim, nos experimentos 1 a 3, a massa de Paly_201 foi 1 g, a concentração do glifosato padrão foi 9,1 ppm, o volume de efluente 20 mL e o pH próximo a 4,5, com diferentes tempos de agitação, 1, 2,5 e 4 h, respectivamente. As condições dos experimentos 4 a 6 foram as mesmas dos experimentos 1 a 3, mas o pH foi ajustado para 6,5. Os experimentos 7 e 8 foram expostos a mesma massa de Paly_201 (0,1 g), concentração (9,1 ppm), tempo de agitação (1 h) e pH próximo a 3,5, com diferente volume de efluente, 10 e 20 mL. Já os experimentos 9 e 10 foram realizados com a mesma massa de Paly_201 (0,1 g), concentração de 96 ppm, tempo de agitação 1 h e pH próximo a 2,5, sendo o volume de efluente 10 e 20 mL, respectivamente.

Nos ensaios de adsorção com herbicida comercial manteve-se 1 g de amostra, volume de solução 20 mL, pH variando de 5,5 a 6,5. A concentração utilizada foi entre 8,9 e 47,9 ppm e o tempo de agitação entre 1 e 4 h. Os experimentos 1 a 3 foram submetidos a 4 h de agitação e apresentaram concentração de 8,9, 27,6 e 47,9 ppm, respectivamente. Nos ensaios de adsorção dos experimentos 4 a 6 manteve-se a concentração de 47,9 ppm e o tempo de agitação foi 1, 2,5 e 4 h, respectivamente.

A concentração de glifosato foi determinada por meio da quantificação de fósforo por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No espectro de FTIR (Figura 1) da palygorskita após organofilização observou-se o aparecimento de bandas em 2.921, 2.851 e 1.468 cm^{-1} referentes a deformações axial assimétrica, simétrica e deformação angular de carbono secundário, respectivamente (SILVERTEIN *et al.*, 1929). Essas bandas indicam a organofilização da palygorskita com CTAB.

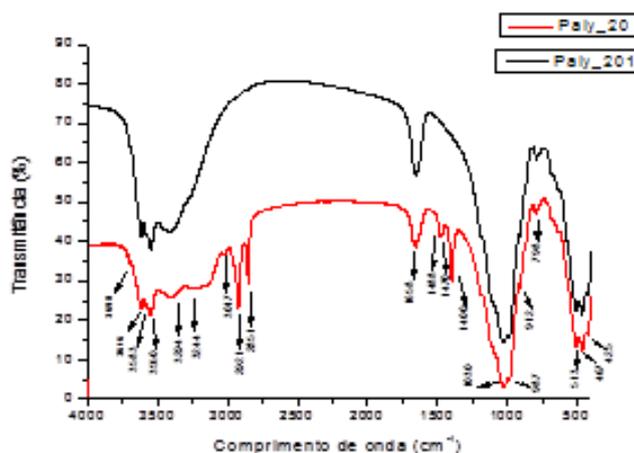


Figura 1: Espectros de FTIR da amostra de palygorskita organofilizada.

As cargas superficiais da amostra de palygorskita organofilizada foram analisadas pela curva de PZ (Figura 2). Observou-se que houve mudança na carga superficial da amostra após adição de CTAB, que antes era negativa, e ficou positiva na faixa de pH estudada (1,5 –12).

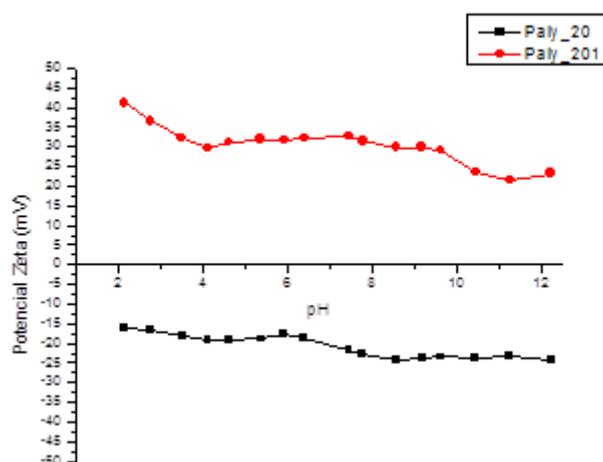


Figura 2: Curvas de potencial Zeta (mV) em função do pH da amostra de palygorskita antes e após a organofilização.

A análise dos resultados dos ensaios de adsorção com solução de glifosato padrão (Tabela 1) indicou que houve remoção significativa de glifosato do efluente em todos os experimentos, sendo os resultados mais expressivos os dos experimentos 1 a 6, nos quais houve mais de 90% de adsorção. Notou-se que ao comparar os experimentos 1, 2 e 3 no qual o tempo de agitação foi de 1 h ocorreu uma efetiva adsorção de glifosato. A análise dos resultados dos experimentos 7 a 10 inferiu que a diminuição da massa de palygorskita ocasionou a diminuição da capacidade de adsorção da Paly_201, o mesmo foi observado quando o volume de efluente também foi reduzido (de 20 para 10 mL) uma vez que a concentração permaneceu a mesma.

Tabela 1: Condições e resultados da adsorção de solução aquosa de glifosato padrão.

Experimentos	Massa (g)	Concentração inicial (ppm)	Volume de efluente (mL)	Tempo (h)	pH _{inicial}	% de adsorção
1	1	9,1	20	1	4,97	99,9
2	1	9,1	20	2,5	4,55	99,9
3	1	9,1	20	4	4,43	99,9
4	1	9,1	20	1	6,56	99,9
5	1	9,1	20	2,5	6,78	99,9
6	1	9,1	20	4	6,33	99,9
7	0,1	9,1	10	1	3,84	67,0
8	0,1	9,1	20	1	3,49	38,5
9	0,1	96	10	1	2,35	15,3
10	0,1	96	20	1	2,62	9,3

No caso dos ensaios de adsorção do herbicida comercial (Tabela 2) pode-se notar, comparando experimentos 4 a 6, que com 1 h de contato da Paly_201 com o efluente é suficiente para a remoção de mais de 90% de glifosato. Como também, percebe-se que com o aumento da concentração de glifosato na solução houve relativa redução da porcentagem de adsorção (amostras 1, 2 e 3).

Tabela 2: Condições e resultados da adsorção de glifosato em herbicida comercial.

Experimentos	Massa (g)	Concentração inicial (ppm)	Volume de efluente (mL)	Tempo (h)	pH _{inicial}	% de adsorção
1	1	8,9	20	4	6,39	99,9
2	1	27,6	20	4	5,80	96,6
3	1	47,9	20	4	5,48	90,2
4	1	47,9	20	1	6,54	91,6
5	1	47,9	20	2,5	6,61	92,7
6	1	47,9	20	4	6,46	92,3

5. CONCLUSÕES

O estudo indicou que a amostra de palygorskita foi organofilizada com CTAB devido ao aparecimento das bandas no espectro de FTIR 2.921, 2.851 e 1.468 cm^{-1} que são características de deformações axial assimétrica, simétrica e deformação angular de carbono secundário, respectivamente. A análise da curva do potencial Zeta sugeriu que a amostra Paly_20 após a organofilização apresentou modificação na carga superficial de negativa para positiva na faixa de pH estudada (1,5 a 12). Isto sugere que, a amostra Paly_201 estava apta para ensaios de adsorção de glifosato em efluente aquoso, nos quais os resultados mais expressivos apresentaram cerca de 90% de adsorção. Os experimentos de adsorção com solução de glifosato padrão indicaram que a diminuição do volume de efluente e da massa de Paly_201 promoveram a diminuição da capacidade adsorptiva da palygorskita. O tempo de agitação de 1 h foi suficiente para uma efetiva remoção de glifosato com solução padrão e herbicida comercial.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Luiz Carlos Bertolino pela oportunidade de desenvolver essa pesquisa. Gratifico, também, à estrutura laboratorial oferecida pelo CETEM, aos técnicos e funcionários do SCT e ao CIEE pela bolsa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GALAN, E. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. *Clay Minerals*, v. 31, p.443-453, 1996.
- JUNIOR, O. P. de A. e SANTOS, T. C. R. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. *Química Nova*, v. 25, n.º. 4, p.589-593, 2002.
- MIDDEA, A. Obtenção e caracterização de nanocompósito magnético à base de palygorskita/poliestireno. 2014. 191p. Tese (Doutorado) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C; MORRILL, T. C. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Cap. 3. 3ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Guanabara Dois S.A., 1979, p.65-140.
- XI, Y.; MALLAVARAPU, M.; NAIDU, R.. Adsorption of the herbicide 2,4-D on organo-palygorskite. *Applied Clay Science*, v.49, p.255-261, 2010.

AVALIAÇÃO DE POLÍMEROS FLOCULANTES NO ESPESSAMENTO DE PASTAS MINERAIS E REUTILIZAÇÃO DE ÁGUA DE PROCESSO

POLYMER ASSESSMENTS FOR PASTE THICKENING AND PROCESS WATER REUSE

Pedro Henrique Mello Cunha

Aluno de Graduação de Engenharia Química, 8º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBIC/CETEM: março a julho de 2017
phmello@cetem.gov.br

Sílvia Cristina Alves França

Orientadora, Engenheira Química, D.Sc.
sfranca@cetem.gov.br

RESUMO

A grande demanda por água na indústria mineral gera a necessidade de reaproveitamento deste insumo, visando minimizar impactos ambientais e custos operacionais. Os polímeros floculantes são utilizados para aumentar a eficiência de separação sólido-líquido, permitindo a recuperação e reuso da água nos processos. Neste trabalho, foi estudada a floculação de uma amostra de lama vermelha, um importante rejeito da indústria mineral, por meio da utilização de polímeros floculantes, R-10 e R-90 (aniônicos) e Magnafloc LT-7990 e Zetag 7565 (catiônicos), com o objetivo de produzir sobrenadantes com baixa turbidez e sedimentos de alta densidade. Os polímeros catiônicos apresentaram maior eficiência na agregação das partículas de lama vermelha. O polímero Zetag promoveu aumentos de até 21 vezes na velocidade de sedimentação, para polpas com 10% (p/p) de sólidos; entretanto, foi Magnafloc que mostrou maior eficiência na redução da turbidez do sobrenadante, atingindo valores de 15 NTU e permitindo o reuso da água de processo. Os sedimentos produzidos apresentaram concentração média de sólidos de 60%.

Palavras chave: floculação, sedimentos de alta densidade, reuso da água na mineração.

ABSTRACT

The large demand for water in the mineral industry generates the need to reuse this material, in order to minimize environmental impacts and operational costs. Flocculant polymers are used to increase the solid-liquid separation efficiency, allowing the recovery and reuse of process water. In this work, flocculation of a red mud sample, an important tailing from the mining industry was studied. The anionic polymers R-10 and R-90, so as the cationic ones Magnafloc LT-7990 and Zetag 7565 were evaluated aiming to enhance particle aggregation and produce low turbidity supernatant and high density thickened solids. Cationic polymers showed greater efficiency in the aggregation of red mud particles. The polymer Zetag promoted increases of up to 21 times in settling velocity; however, Magnafloc showed greater efficiency in reducing turbidity of the supernatant, reaching values of 15 NTU and allowing the reuse of process water. The average of solids concentration in the sediments was up to 60%.

Keywords: flocculation, high density thickened solid, water reuse in mining.

1. INTRODUÇÃO

Os rejeitos de mineração se caracterizam por apresentar altas concentrações de sólidos, em sua maioria de granulometria fina, e quantidades relevantes de água, de forma que se faz necessário, por razões econômicas e principalmente ambientais, o seu tratamento, visando a separação sólido-líquido eficiente e o reaproveitamento de água de processo. A turbidez é utilizada como um indicador da concentração de sólidos suspensos, conseqüentemente, da qualidade do sobrenadante de sedimentação; valores abaixo de 100 NTU permitem o descarte ou reuso da água, com base na legislação ambiental brasileira (CONAMA 357/2005), porém as necessidades de processo, com relação à qualidade da água, também devem ser consideradas.

Como a sedimentação natural de partículas finas é lenta, polímeros flocculantes são utilizados para desestabilizar cargas e agregar partículas finas e, conseqüentemente, aumentar a velocidade de sedimentação dos sólidos. Assim, é possível aumentar a eficiência da separação sólido-líquido (Falcucci, 2007). A eficiência de flocculação depende de fatores como dosagem, carga elétrica (aniônico, catiônico ou neutro) e peso molecular do polímero, pH e temperatura da polpa e características do rejeito a ser tratado, como granulometria e densidade de cargas das partículas (Sharma, 2006).

Existe uma grande disponibilidade comercial de polímeros flocculantes, com variadas cargas e pesos moleculares, e, portanto, o conhecimento prévio das características de partículas e polímeros é de grande importância, além da realização de ensaios preliminares de agregação e sedimentação, para determinar qual o tipo de polímero que melhor se adequa ao tratamento de determinada polpa ou rejeito mineral.

Neste trabalho foram avaliados alguns polímeros flocculantes para a separação sólido líquido eficiente da lama vermelha - resíduo cáustico e de grande impacto ambiental - em termos de velocidade de sedimentação e turbidez, para permitir o rápido reuso de água de processo.

2. OBJETIVOS

Avaliar a eficiência de polímeros flocculantes na agregação e sedimentação de lama vermelha, para produção de sedimentos de elevada concentração de sólidos e sobrenadante com qualidade, em termos de turbidez, para ser adequada como água de reuso no processo industrial.

3. METODOLOGIA

3.1. Preparo da Amostra

A amostra de lama vermelha estudada é proveniente de uma refinaria de alumina no estado do Pará. A preparação da amostra consistiu de secagem, homogeneização e quarteamento em alíquotas de 100 e 200 g, para caracterização e execução dos ensaios em laboratório.

Os polímeros avaliados foram R-10 e R-90 (aniônicos), e Magnafloc LT-7990 e Zetag 7565 (catiônicos), produzidos pela BASF. Esses foram utilizados em forma de solução, com concentração de 0,5 g/L.

3.2. Planejamento Experimental

Foram estudadas polpas de lama vermelha com concentrações mássicas de 10, 15, 20, 25 e 30%. As dosagens dos polímeros foram 80, 110, 140, 170 e 200 g/t. Os ensaios de sedimentação também foram para as polpas sem flocculante (polpas naturais).

3.3. Ensaios de Agregação e Sedimentação

As polpas foram preparadas em cuba de acrílico, com capacidade de 2L, utilizando-se o equipamento *jartest*, da Nova Ética. Foi mantido o pH natural das polpas.

As polpas foram agitadas por 3 min, a 300 rpm, para acelerar a homogeneização de sólidos, seguida da adição de polímero e agitação por mais 1 min, para permitir o maior contato entre as partículas sólidas e as moléculas do polímero. A agitação foi reduzida para 150 rpm e mantida por mais 2 minutos, para permitir o crescimento dos flocos.

Polpa floculada foi transferida para proveta de 2L, para realização do ensaio de sedimentação em batelada. Dados de altura da interface sólido-líquido e tempo de sedimentação foram obtidos para cálculo da velocidade de sedimentação.

A turbidez foi medida em turbidímetro da Hach, modelo 2100 P. Três alíquotas de 20 mL foram coletadas, nos tempos pré-determinados de 1 e 2 h de sedimentação. Também foi medida a turbidez inicial da polpa natural, antes da floculação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Ensaio Preliminares de Agregação e Sedimentação

Os ensaios preliminares realizados para uma mesma concentração de sólidos e dosagem dos polímeros indicaram que os polímeros de aniônicos, R-10 e R-90, não foram eficientes na agregação das partículas de lama vermelha em pH natural (10,5), como observado na Figura 1.

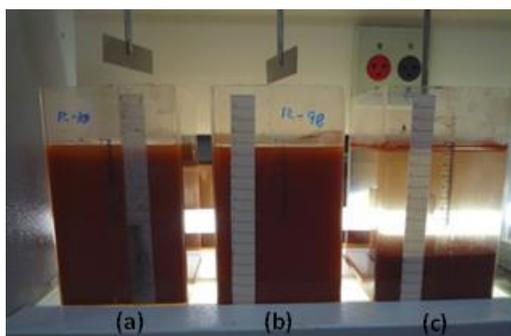


Figura 1: Ensaio preliminares de floculação de polpas de lama vermelha em pH natural utilizando polímeros (a) R-10, (b) R-90 e (c) Magnafloc LT 7990.

Com base nos resultados de Loayza (2015), nessa faixa de pH as partículas de lama vermelha apresentam-se carregadas negativamente; esses polímeros não foram capazes de promover a desestabilização de cargas e agregação das partículas, mantendo-as em suspensão. Já os polímeros catiônicos apresentaram eficiência de agregação e sedimentação (Figura 1c). A partir desses resultados preliminares, os ensaios de agregação e sedimentação foram conduzidos apenas para os polímeros catiônicos.

4.2. Velocidade de Sedimentação

Pelos resultados apresentados na Tabela 1, pode-se inferir que o Zetag foi mais eficiente na agregação de partículas, e conseqüentemente, no aumento da velocidade de sedimentação do que o Magnafloc.

Tabela 1: Influência da dosagem de polímeros floculantes Magnafloc LT 7990 e Zetag 7565 na velocidade de sedimentação de polpas de lama vermelha.

	Dosagem (g/t)	Floculante	Conc. de sólidos (% p/p)		
			10	20	30
Velocidade de sedimentação $\times 10^{-4}$ (m/s)		Sem floculante	1,06	0,69	0,20
	80	Magnafloc	6,89	1,01	0,30
		Zetag	4,57	0,69	0,33
	140	Magnafloc	6,52	1,15	0,34
		Zetag	16,1	0,72	0,36
	200	Magnafloc	6,45	1,24	0,39
		Zetag	21,3	0,86	0,37

O Magnafloc LT 7990 é um polímero floculante de médio a alto peso molecular e elevada densidade de cargas positivas; o mecanismo principal de floculação é a partir da neutralização de cargas negativas superficiais das partículas em suspensão (SHARMA, 2006). A utilização de 80 g/t de Magnafloc já foi suficiente para a agregação das partículas de lama vermelha, porém com pouca variação na velocidade de sedimentação para dosagens maiores. O aumento na velocidade de sedimentação foi de até 7 vezes, para a polpa com 10% de sólidos, comparado à polpa sem floculante.

Em relação ao Zetag, nota-se um aumento expressivo na velocidade de sedimentação, de 21 vezes, para a polpa com 10% de sólidos, à medida que a dosagem do polímero aumenta. Possivelmente, está ocorrendo a formação de flocos cada vez maiores. Para concentrações de sólidos mais elevadas, são observados acréscimos na velocidade de sedimentação, mas de menor intensidade, e para dosagens a partir de 140 g/t.

Em relação às concentrações de sólidos na base dos sedimentos, o uso do Zetag promoveu a formação de sedimentos com até 61% de sólidos, enquanto o Magnafloc concentrou até 57%. Esses valores são bem semelhantes aos gerados para as polpas sem floculante devido à água contida na estrutura dos flocos.

4.3. Turbidez

É possível observar, pela Figura 2, para as sedimentações sem floculante, que o valor da turbidez do sobrenadante é superior a 100 NTU, o que dificulta seu reaproveitamento no processo; logo, a utilização de polímero floculante é necessária.

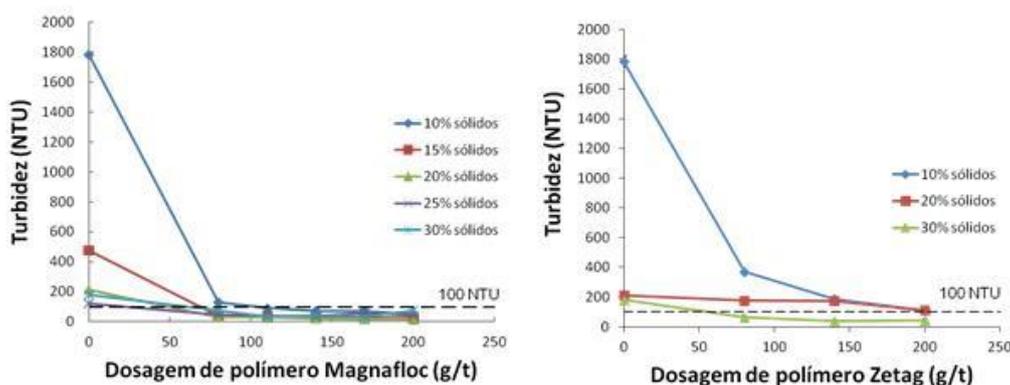


Figura 2: Influência da dosagem de (a) Magnafloc LT 7990 e Zetag 7565 na turbidez do líquido sobrenadante.

O Magnafloc foi capaz de reduzir a turbidez da polpa para valor menor que 100 NTU, após 2 h de sedimentação, para a maioria das concentrações de sólidos estudadas. Já o Zetag se mostrou menos eficiente, pois só foi capaz de reduzir a turbidez para valor menor que 100 NTU, após 2 h de sedimentação, para polpas com 30% de sólidos.

A turbidez remanescente nos sobrenadantes das polpas floculadas com o Zetag, possivelmente deve-se à presença de partículas de granulometria muito fina e de difícil desestabilização. O aumento da dosagem do Zetag, na tentativa de capturar essas partículas, poderá aumentar a viscosidade da polpa e prejudicar a boa velocidade de sedimentação obtida. A utilização de polímeros naturais, de menor peso molecular, em menores dosagens, poderá ser considerada como alternativa para adequação do sobrenadante às condições de reuso (França *et al.*, 2017).

5. CONCLUSÕES

Para concentrações de sólidos de 10%, a utilização de dosagem de 80 g/t de Magnafloc se mostrou uma escolha adequada para o tratamento de rejeito delama, pois foi possível atingir o limite estabelecido de turbidez ao mesmo tempo em que se atingiram aumentos de velocidade próximos aos valores alcançados por dosagens maiores do polímero.

O Zetag promoveu um aumento expressivo na velocidade de sedimentação, porém não foi capaz de adequar a turbidez do sobrenadante. Nesse caso, a utilização de uma etapa complementar de floculação do sobrenadante poderá ser proposta, com reagentes de menor custo e maior degradabilidade, viabilizando o reuso da água.

Nos ensaios prévios de sedimentação, os flocculantes R-10 e R-90 não foram eficientes para a agregação de lama vermelha, em pH natural, nas dosagens avaliadas. Entretanto, sabe-se que esses polímeros são indicados para o adensamento desse rejeito; logo, outras variáveis operacionais deverão ser consideradas, como o pH e a concentração de sólidos na polpa para a sedimentação de lama vermelha.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e ao CETEM pela estrutura fornecida.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CONAMA, Resolução nº 357, Conselho Nacional do Meio Ambiente, Ministério do Meio Ambiente, 17/03/2005, 2005.

FALCUCCI, A. **A influência de flocculantes poliméricos na formação de pastas minerais.** 2007. 96p. Tese (Mestrado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (Brasil).

FRANÇA, S.C.A., ANDRADE, L.S., LOAYZA, P.E.V., TRAMPUS, B.C. Water in mining – challenges for reuse. Proceedings of 13th IMWAMine Water & Circular Economy, Ed. Wolkersdorfer, C.; Sartz, L.; Sillanpää, M. & Häkkinen. Lappeenranta, Finland, 2017. Vol.I, pg. 445-453.

LOAYZA, P.E.V. **Estudo da eficiência de polímeros naturais (quitosana e ácido húmico) na floculação e desaguamento de polpas minerais.** 2015. 169p. Dissertação Mestrado) - Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).

SHARMA, B.R.; DHUIDHOYA, N.C; MERCHANT, U.C. Flocculants – an Ecofriendly Approach. **Journal of Polymers and the Environment**, v.14(2), p.195-202, 2006.

ESTUDO CINÉTICO E TERMODINÂMICO DA ADSORÇÃO DE ÍON Hg^{+2} POR Palygorskita em efluente sintético

KINETIC AND THERMODYNAMIC STUDY OF ION Hg^{+2} ADSORPTION BY PALYGORSKITE IN SYNTHETIC EFFLUENT

Rayssa Paula Paz Furlanetto

Aluno de Graduação de Bacharelado em Química 8º período, Universidade
Federal do Rio de Janeiro
Período PIBIC/CETEM: julho de 2014 a julho de 2017
rpaula@cetem.gov.br

Vitor Schwenck Brandão

Orientador, formação acadêmica M.Sc.
vbrandao@cetem.gov.br

Luiz Carlos Bertolino

Co-orientador, formação acadêmica, D.Sc.
lcbertolino@cetem.gov.br

RESUMO

A palygorskita é um silicato de alumínio e de magnésio hidratado que apresenta estrutura fibrosa e cristais alongados. Substituições isomórficas ocorrem na rede cristalina, promovendo carga superficial negativa ideal para adsorção de cátions em efluentes aquosos. A adsorção de metais por superfícies minerais é um processo importante que controla a biodisponibilidade dos metais em ambientes aquáticos. Para aplicação eficiente do argilomineral é necessário estudos cinéticos e termodinâmicos, a fim de entender o processo adsorptivo. A amostra de palygorskita fração $<44\mu m$ foi pelotizada com aglomerantes (10% WAX e 20% Cimento Portland). Foram dispostas 60 g de pelotas em coluna fixa para percolação de 180 ml de solução de $Hg(NO_3)_2$ com concentrações 1 ppm e no intervalo 50 à 800 ppm para estudo cinético e termodinâmico, respectivamente. Testes de fixação de Hg^{+2} pelo argilomineral foram realizados com pelotas provenientes do processo de adsorção de 50 e 100 ppm, nas mesmas condições e proporções anteriores, com agente complexante EDTA 0,01M e diferentes valores de pH, respectivamente. A determinação de Hg^{+2} no estudo cinético foi realizada no equipamento Mercury Analyzer RA-915+ LUMEX. A determinação de Hg^{+2} nos testes de fixação do metal e estudo termodinâmico foi realizada por Espectroscopia de absorção atômica. Os testes de fixação do mercúrio pelo argilomineral indicou para os diferentes valores de pH concentrações de <5 ppm. A formação do complexo EDTA-Hg apresentou valor de 19,74%. A interpretação dos dados de equilíbrio de adsorção utilizaram os modelos de Langmuir e Freundlich. De acordo com os resultados, o modelo que melhor correlacionou os dados cinéticos experimentais foi o de difusão intrapartícula ($R^2 = 0,8786$). A análise do coeficiente de determinação indicou que o modelo de Freundlich ($R^2 = 0,9978$) se ajustou melhor aos dados experimentais quando comparados ao modelo de Langmuir ($R^2 = 0,829$).

Palavras chave: palygorskita, mercúrio, adsorção

ABSTRACT

Palygorskite is an aluminum hydrated magnesium silicate having fibrous structure and elongated crystals. Isomorphic substitutions can occur in the crystalline chain, promoting the ideal negative surface charge for adsorption of cations in aqueous effluents. The adsorption of metals by mineral surfaces is an important process that controls the bioavailability of metals in aquatic environments. For efficient application of clay, it is necessary to study kinetics and

thermodynamics in order to understand the adsorption process. The beneficiated sample <44 μ m was pelletized with binders (10% WAX and 20% Portland cement). Samples with 60g was placed in fixed column and were percolated 180 ml of Hg (NO₃)₂ solution with concentrations 1 ppm and in the range 50 to 800 ppm for kinetic and thermodynamic study, respectively. Tests of Hg⁺² fixation by clay was performed with pellets from the 50 and 100 ppm adsorption process, under the same conditions and previous proportions, with 0.01M EDTA complexing agent and different pH values, respectively. The determination of Hg²⁺ in the kinetic study was performed on the Mercury Analyzer RA-915 + LUMEX. The determination of Hg²⁺ in the metal fixation tests and thermodynamic study was performed by Atomic Absorption Spectroscopy. The mercury fixation tests by the clay indicated concentrations of <5 ppm for different pH values. The formation of the EDTA-Hg complex presented a value of 19.74%. The interpretation of the adsorption equilibrium data used the Langmuir and Freundlich models. According to the results, the model that fitted better with experimental kinetic data was the intraparticle diffusion model (R² = 0.8786). The analysis of the coefficient of determination indicated that the Freundlich model (R² = 0.9978) better fitted the experimental data when compared to the Langmuir model (R² = 0.829).

Keywords: palygorskite, mercury, adsorption.

1. INTRODUÇÃO

O descarte de metais pesados em leitos híbridos gera problemas ambientais e à saúde humana, o que torna importante as pesquisas envolvendo a remoção desses metais em efluentes aquosos. Alguns processos físico-químicos são utilizados, porém limitam sua aplicabilidade em corpos hídricos de grande escala. Neste contexto, pesquisas com a aplicação de argilominerais na remediação da contaminação estão sendo realizadas propondo-se métodos eficientes e menos custosos (SIMÕES *et al.*, 2016).

A palygorskita é um silicato complexo de magnésio constituído por cristais alongados. Suas propriedades físico-químicas lhe conferem capacidade adsorptiva de cátions metálicos devido à capacidade de substituições isomórficas que podem ocorrer na rede cristalina, levando a uma deficiência de cargas e a um potencial negativo na superfície do argilomineral (GUERRA *et al.*, 2007).

Os parâmetros de estudo de adsorção são ajustados a modelos para determinação de equilíbrio e cinética do processo adsorptivo. O estudo cinético pode ser descrito por meio dos modelos matemáticos lineares de pseudoprimeira-ordem, pseudossegunda-ordem e difusão intrapartícula. Para uma melhor avaliação na relação entre a quantidade adsorvida pelo material e a sua concentração em contato com o adsorvente, utilizam-se isotermas de adsorção, que irão auxiliar na descrição de eventos adsorptivos (GUERRA *et al.*, 2007). O estudo de equilíbrio pode ser descrito por modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich.

2. OBJETIVOS

O trabalho teve como objetivo principal o estudo cinético e termodinâmico do processo adsorptivo de Hg⁺² em palygorskita da região de Guadalupe (PI).

3. METODOLOGIA

A amostra de palygorskita da região de Guadalupe (PI) foi submetida aos processos de beneficiamento: classificação granulométrica, separação magnética em campo de alta intensidade visando a purificação da amostra. A fração abaixo de 44 μ m foi pelletizada com 10% de WAX e 20% de Cimento Portland. As pelotas foram secas em estufa à 35°C por 24 horas. Para os estudos cinéticos e termodinâmicos foi utilizado o intervalo de faixa granulométrica de <4,75 à >2,8 μ m.

Para o estudo cinético foram dispostas 60g de palygorskita pelletizada em coluna fixa de filtração de 125 ml, alcançando 10 cm de altura com base preenchida com cristais de quartzo.

Foi realizada a percolação de 200 ml de solução $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ com concentração de 1ppm, que circulou através de uma coluna com auxílio de uma bomba peristáltica de vazão 2,4 litros por hora. Para determinação do mecanismo de controle do processo adsorptivo foi percolada 180 ml de solução nas mesmas condições anteriores, com concentrações de 50, 100, 300, 400, 600, 800, 1000 e 2000 ppm de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. As alíquotas foram analisadas por Espectroscopia de absorção atômica.

Para avaliar a estabilidade da adsorção de Hg^{+2} pela palygorskita, 45 mL de uma solução de 0,01 M de EDTA foi percolada por 2 h em 20 g de pelotas, disposta na coluna, as quais passaram pelo processo adsorptivo com 50 ppm de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Em concomitância, 5 g de pelotas, as quais passaram pelo processo adsorptivo com 100 ppm de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, foram imersas em soluções aquosas com pH 2, 3,95, 7,74 e 9,91. As soluções foram filtradas após 24 h. As alíquotas foram analisadas por FAAS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através do método não-linear dos modelos de Freundlich e Languimir observa-se melhor ajuste com os resultados experimentais para o modelo de Freundlich, com coeficiente de determinação. As isotermas de adsorção de Languimir e Freundlich são apresentadas na Figura 1, respectivamente.

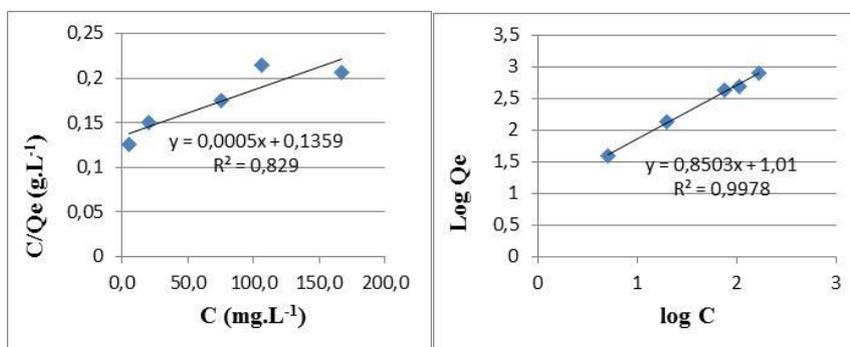


Figura 1: Isotermas de adsorção aplicada ao modelo não linear de Languimir e Freundlich, respectivamente.

A capacidade máxima de adsorção ($Q_{\text{máx}}$) calculada para monocamada foi de 2000 mg de Hg^{+2} por grama de palygorskita. O valor do parâmetro N para o modelo de Freundlich foi de 1,176, indicando que o processo adsorptivo do metal pelo argilomineral ocorre de forma satisfatória, uma vez que quando o valor de N estiver entre 1 e 10 sugere uma adsorção favorável dos íons sobre a superfície dos adsorventes e indica presença de sítios altamente energéticos (WITEK-KROWIAK et al 2011). O modelo de difusão intrapartícula é apresentado na Figura 2.

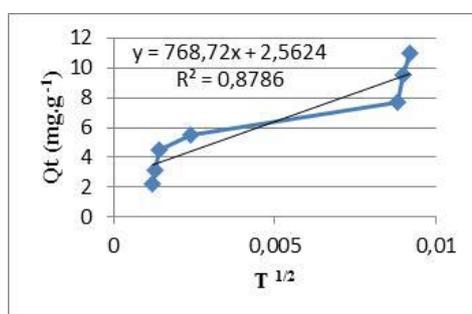


Figura 2: Modelo de difusão intrapartícula para adsorção de Hg^{+2} pela palygorskita.

O modelo de difusão intrapartícula apresentou maior coeficiente de determinação ($R^2 = 0,8786$), e valor do parâmetro C_i não nulo (2,5624), indicando dessa forma que o modelo de difusão intrapartícula não é a etapa limitante na determinação da cinética do processo, e portanto o processo de adsorção pode estar sendo controlado tanto por uma adsorção em superfície quanto

pela difusão intrapartícula. Neste modelo ocorreu uma multilinearidade, a qual caracteriza os diferentes estágios na adsorção: transferência de massa externa seguida por difusão intrapartícula no macro, meso e micro poro (ALLEN *et al.*, 1989).

Os testes de fixação do mercúrio em palygorskita indicou para os diferentes valores de pH concentrações de <5 ppm. Para o teste de fixação com EDTA 0,01M foi observado no intervalo de 0 a 30 minutos a dessorção de Hg^{+2} pelo EDTA. Posteriormente, no intervalo de 30-120 minutos o decréscimo do íon na solução aquosa pode ser associado à disputa dos adsorventes pelo metal, fixado prioritariamente na fase sólida pelo argilomineral. A formação do complexo EDTA- Hg apresentou valor de 19,74%. Os resultados de fixação em relação ao EDTA são apresentados na Figura 3.

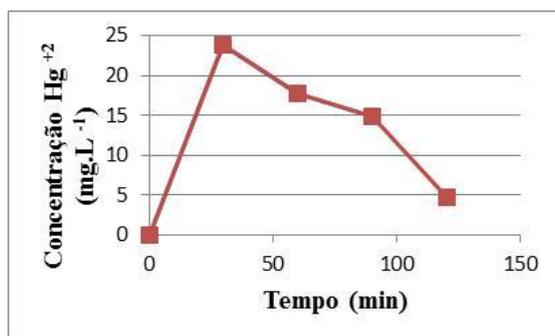


Figura 3: Resultados do estudo de fixação de Hg^{+2} em palygorskita com EDTA 0,01M.

5. CONCLUSÕES

A interpretação dos dados de equilíbrio de adsorção indicou que o modelo de Freundlich ($R^2=0,9978$) se ajustou melhor aos dados experimentais. Neste modelo, KF foi de 10,2329 e N 1,176, indicando sítios enérgicos e adsorção favorável. O modelo cinético que melhor se ajustou aos resultados experimentais foi o de difusão intrapartícula ($R^2=0,8786$), com Kid 768,72 ($mg.g^{-1} \cdot T^{1/2}$) e Ci 2,5624 ($mg.g^{-1}$), este indicando que o modelo de difusão intrapartícula não é a etapa limitante na determinação da cinética do processo. A multilinearidade do gráfico indica diferentes estágios no processo adsorptivo. Os testes de fixação do Hg^{2+} pelo argilomineral indicou para os diferentes valores de pH, concentrações < 5 ppm. A formação do complexo EDTA- Hg^{+2} apresentou valor de 19,74%, indicando adsorção de Hg^{+2} preferencialmente pelo argilomineral.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço aos técnicos do CETEM pela disponibilidade e auxílio, ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida, à professora e colaboradora Fernanda Arruda, ao meu orientador Vitor Schwenck Brandão juntamente com meu coorientador Luiz Carlos Bertolino por todo apoio durante elaboração do projeto.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; KHADER, K. Y. H. 1989. Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. *Environm. Pollut.*, vol. 56, p. 39-50.
- GUERRA D.L., LEMOS V.P., ANGÉLICA R.S., AIROLD C., 2007. Influência de argilas pilarizadas na decomposição catalítica do óleo de andiroba, *Eclét.Quím.* vol.32 n°4 São Paulo.
- SIMÕES K. M. *et al.*, 2016. Caracterização e beneficiamento da palygorskita do Piauí para futura aplicação como adsorvedor de chumbo de efluentes sintéticos.
- WITEK-KROWIAK, A.; SZAFRAN, R. G.; MODELSKI, S. Biosorption of heavy metals from aqueous solutions onto peanut shell as a low-cost biosorbent, *Desalination.* v. 265, n. 1- 3, p.126-134. 2011.

CARACTERIZAÇÃO DE HEMATITA E AMIDO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

CHARACTERIZATION OF HEMATITE AND STARCH BY RAMAN SPECTROSCOPY

Rebecca Rodrigues Matos

Aluna de Graduação em Química com Atribuições Tecnológicas 10º período
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBIC/CETEM: fevereiro de 2017 a julho de 2017
rmatos@cetem.gov.br

Marisa Bezerra de Mello Monte

Orientadora, Eng. Química, D.Sc.
mmonte@cetem.gov.br

RESUMO

O amido é um polímero natural com propriedades físico-químicas únicas, com diversas aplicações, em particular, na depressão de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) durante o processo de flotação catiônica de minérios de ferro. A espectroscopia vibracional Raman fornece informações de composição e orientação das moléculas e está baseada na análise da dispersão inelástica da luz incidida na amostra. A mudança de frequência entre o raio incidente e a luz dispersa é associada a modos de vibração específicos de uma ligação química. Esta técnica pode ser útil na identificação dos minerais de ferro bem como dos compostos adsorvidos quimicamente nos mesmos, durante a etapa de condicionamento dos reagentes de flotação. Neste trabalho, as superfícies de hematita, amido em pó e gelatinizado foram investigadas por espectroscopia vibracional Raman. Foi observado que amostra de hematita adquirida é $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Os espectros dos polissacarídeos estudados indicaram que o amido em pó apresentou cristalinidade maior que o amido gelatinizado. Não foi observada excitação de fluorescência com a utilização do laser de He-Ne, a 623 nm. Dessa forma, os resultados deste trabalho indicam a potencialidade da técnica para estudar adsorção dessa molécula orgânica em sistemas minerais. Esse estudo servirá de base para aprofundar o entendimento sobre a interação entre amido e hematita por espectroscopia Raman que será a continuidade deste trabalho.

Palavras chave: Espectroscopia Raman, hematita, amido de milho.

ABSTRACT

Starch is a natural polymer which has unique physicochemical properties with diverse applications, in particular, in the hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) depression during the cationic flotation process of iron ore. Raman vibrational spectroscopy provides information on composition and orientation of the molecules and is based on the inelastic dispersion of incident light analysis on the sample. The frequency change between the incident ray and the scattered light is associated with specific vibration modes of a chemical bond. This technique is useful in identifying the iron minerals as well as the chemically adsorbed compounds therein during the conditioning step of the flotation reagents. In this work, the surfaces of hematite, powdered starch and in gel form were investigated by Raman vibrational spectroscopy. It was observed that the acquired hematite sample is $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The polysaccharides spectra indicated that the powdered starch presented higher crystallinity than the gelatinized starch. Also, no fluorescence excitation was observed with the use of the He-Ne laser at 623 nm. Thus, the results of this work indicate the potential of the technique to study adsorption of this organic molecule in mineral systems. This study will serve as a basis to deepen the understanding of the interaction between starch and hematite by Raman spectroscopy that will be the continuity of this work.

Keywords: Raman spectroscopy, hematite, corn starch.

1. INTRODUÇÃO

O amido é um biopolímero de estrutura complexa, formada por ligações glicosídicas e composta por uma mistura de amilose e amilopectina. Esse polissacarídeo apresenta propriedades funcionais que o tornam importante para indústria de papel, têxtil, alimentícia e metalúrgica (ALMEIDA *et al.*, 2010). Neste último caso, o amido de milho gelatinizado é usado como depressor de hematita na flotação catiônica reversa de minérios itabiríticos. Partículas coloidais de amido gel possuem caráter de carga global negativa, enquanto que, juntamente com forças eletrostáticas e de van der Waals descrevem a interação atrativa com a superfície da hematita (PEÇANHA *et al.*, 2016).

A literatura é extensa e consolidada no que diz respeito à flotação catiônica de itabiritos utilizando amido gelatinizado como depressor. Entretanto, o estudo de adsorção entre hematita e amido por espectroscopia Raman não é relatada na literatura. A partir dessa técnica pode-se obter informações diretas acerca da estrutura de um dado material bem como de uma nova interação química formada, visto que, a espectroscopia Raman é governada pelas massas dos átomos e as constantes de força entre eles: os modos vibracionais.

A aplicação da microscopia vibracional Raman tem sido observada para inúmeros estudos sobre amido, principalmente por ser uma técnica não destrutiva, de rápida execução e normalmente não precisam de protocolos especiais para preparo de amostra. Almeida *et al.* (2010) utilizaram essa técnica para determinar o teor de amilose e amilopectina em amostras nativas de amido de milho e de mandioca. Outros pesquisadores estudaram a gelatinização, cristalização após a gelatinização (retrogradação) e outros processos de modificação de amido por espectroscopia Raman (DUPUY & LAUREYNS, 2002; FECHNER *et al.*, 2005). Em relação à caracterização de óxidos de ferro, a espectroscopia Raman tem sido usada há muitas décadas. Esta técnica analítica fornece as assinaturas das fases de um óxido (magnetita, hematita, goethita, entre outras) bem como determina o grau de cristalinidade dos mesmos (JUBB & ALLEN, 2010).

2. OBJETIVOS

Este trabalho objetiva caracterizar amostras naturais de hematita e de amido, em pó e gelatinizado, pela técnica de espectroscopia Raman.

3. METODOLOGIA

As amostras minerais de hematita de alta pureza utilizadas neste trabalho são oriundas de Minas Gerais. Três unidades deste mineral, de cerca de 1x1x2 cm de tamanho, foram selecionadas e encaminhadas para serem fixadas em resina epóxi (1g de resina EpoFixHardener para 0,12g de catalisador). As amostras foram lixadas e polidas no equipamento StruersTegramin 20. Posteriormente, foram lavadas em ultrassom por três minutos e imersas em solução de KOH 1M por 24 horas para limpeza da superfície.

O amido de milho foi fornecido pela VETEC. Foram estudados espectros de amido em pó e gelatinizado. Para a gelatinização, a concentração de amido em água foi de 40%. Agitou-se a suspensão a 80°C em placa de aquecimento.

Os espectros Raman foram investigados utilizando o espectrômetro Jobin Ivon (Horiba Group) LABRAM, com laser He-Ne a 632.8 nm, acoplado ao microscópio de luz polarizada OLYMPUS BX40. Foi utilizada objetiva de 100x U.L.W.D. (abertura numérica 0.80) em baixa potência de radiação (cerca de 15 mW). Para os amidos foram realizadas seis leituras de 40 segundos, e para a hematita, 10 leituras de 5 segundos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os modos vibracionais da hematita estão representados na Equação 1.

$$\Gamma_{vib} = 2A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 2A_{2u} + 5E_g + 4E_u \quad [1]$$

Exceto pelos modos A_{1u} e A_{2g} , que são opticamente silenciosos, os modos simétricos (g) são ativos no Raman e os assimétricos (u) em espectros de infravermelhos.

Na Tabela 1 observam-se os comprimentos de onda obtidos no espectro Raman da hematita em estudo (ver Figura 1). O espectro da Figura 1 exibe sete assinaturas para a hematita e estão de acordo com os obtidos por outros autores (JUBB & ALLEN, 2010). Uma delas refere-se ao modo assimétrico óptico longitudinal (LO) que se mostra ativo, próximo a 660 cm^{-1} . Esta banda refere-se a uma desordem na rede cristalina deste mineral. Estes resultados comprovam que a amostra adquirida é $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e nenhuma outra fase de óxido de ferro foi identificada. Os espectros Raman, para o amido em pó e o gelatinizado, podem ser observados na Figura 2 enquanto que as atribuições às bandas estão resumidas na Tabela 2. A região entre 1.200 e 800 cm^{-1} é característica do estiramento C-O e C-C e modos de deformação C-O-C, referindo-se a uma ligação glicosídica presente na estrutura do amido. Essa região também é conhecida como a impressão digital ou região anomérica. As vibrações na região de $800\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas às deformações C-C-O e C-C-C (ALMEIDA, *et al.* 2010). É importante ressaltar que não foram observadas mudanças significativas nos espectros Raman obtidos para o amido em pó e o gelatinizado.

Tabela 1: Comprimentos de onda referentes à hematita obtidos neste trabalho por espectroscopia Raman.

Comprimento de onda Raman (cm^{-1})
226 (A_{1g}), 247 (E_g), 297 (E_g), 411(E_g), 495 (A_{1g}), 644 (E_g), 658 (LO E_u).

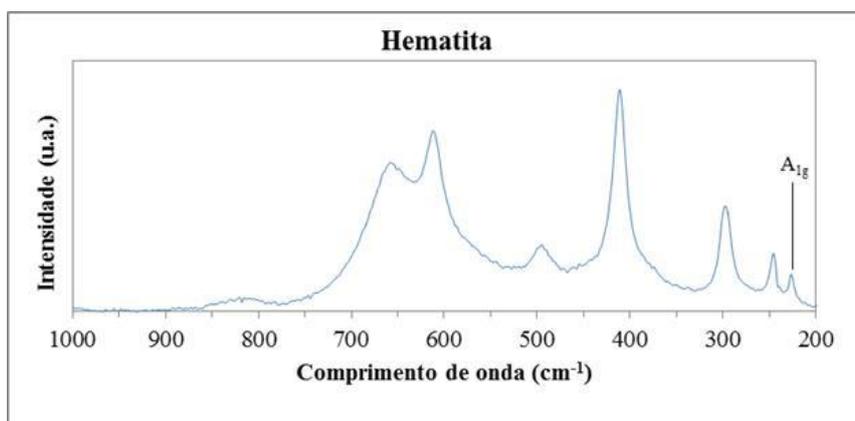


Figura 1: Espectro Raman obtido para hematita natural de alta pureza.

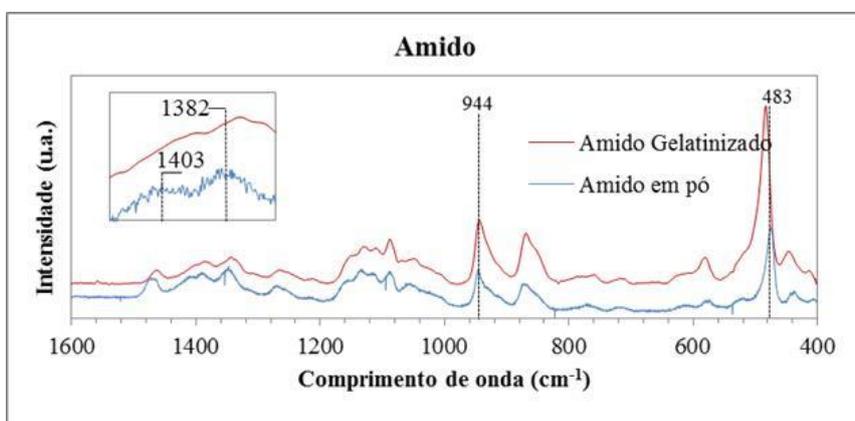


Figura 2: Espectro Raman do amido de milho obtido após gelatinização.

Tabela 2: Posição das bandas de Raman encontradas neste trabalho para o amido e seus respectivos modos vibracionais atribuídos (HOLDER, 2012).

Raman shift (cm ⁻¹)	Atribuição	Intensidade relativa
412 / 448	Deformação C-C-O, C-C-C	Fraco
483	Deformação C-C-C, torsão C-O	Muito forte
580	Deformação C-C-O, torsão C-O	Fraco
615 / 785	Deformação C-C-O	Fraco
869	C-C-H, deformação C-O-C	Forte
944	C-O-C, deformação C-O-H, estiramento C-O	Forte
1049 / 1086 / 1100 / 1131	C-O, estiramento C-C, deformação C-O-H	Forte
1213	C-C, estiramento C-O	Fraco
1265	C-C-H, C-C-H, deformação C-O-H	Médio
1341	Estiramento C-O, deformação C-O-H	Forte
1382	Deformação C-O-H	Forte
1403	Deformação C-H	Forte
1461	CH, CH ₂ , deformação C-O-H	Forte

A largura à meia altura (FWHM) de determinadas bandas no espectro Raman pode ser relacionada com a cristalinidade relativa de uma amostra (WANG *et al.*, 2017). Mutungi *et al.* (2012) observaram que, para amostras de amido, a banda simétrica e intensa próxima ao comprimento de onda em 480 cm⁻¹ parece ser mais indicada para este fim. Neste trabalho, a largura à meia altura encontrada no espectro obtido para amido em pó e na forma gel foi igual a 22,5 e 40,0, respectivamente. Isso indica que a cristalinidade da forma em pó é maior.

5. CONCLUSÕES

Pode ser comprovado por espectroscopia Raman que a amostra adquirida de hematita se caracteriza pela estrutura α -Fe₂O₃ e nenhum outro óxido de ferro foi identificado.

A largura meia altura encontrada neste trabalho para o amido em pó e amido gel na banda em 480 cm⁻¹ foi de, respectivamente, 22,5 e 40,0. Esses dados evidenciam que o amido em pó apresentou cristalinidade maior que o amido gelatinizado.

Não foi observada excitação de fluorescência com a utilização do laser de He-Ne, a 623 nm. Dessa forma, os resultados deste trabalho indicam a potencialidade da técnica para estudar adsorção dessa molécula orgânica em sistemas minerais.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Marisa B. M. Monte e supervisoras Elayne Rohem Peçanha e Marta Albuquerque pela oportunidade de fazer uma Iniciação Científica no CETEM e por toda a ajuda. Meu agradecimento é extensivo ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica a mim concedida.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA, M. R.; ALVES, R. S.; NASCIMBEM, L. B.; STEPHANI, R.; POPPI, RJ, DE OLIVEIRA, LF. Determination of amylose content in starch using Raman spectroscopy and multivariate calibration analysis. **Analytical Bioanalytical Chemistry**. v. 397, pp. 2693–2701, 2010.
- DUPUY, N.; LAUREYNS J. Recognition of starches by Raman spectroscopy. **Carbohydrate polymers**. v.49, p83-90, 2002.

- FECHNER, P.M.; WARTEWIG, S.; KLEINEBUDDE, P.; NEUBERT, R. Studies of the retrogradation process for various starches gels using Raman spectroscopy. **Carbohydrate Research**. v.340, p2563-2568, 2005.
- HOLDER, B. H. **Characterization of Starch by Vibrational Spectroscopy**. 2012. 64p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Pós Graduação, Universidade de Nebraska, Nebraska
- JUBB, A. M.; ALLEN, H. C. Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite. Thin Films Produced by Vapor Deposition. **Applied Materials & Interfaces**. v. 2, pp. 2804–2812, 2010.
- MUTUNGI, C.; PASSAUER, L.; ONYANGO, C.; JAROS, D.; ROHM, H. Debranched cassava starch crystallinity determination by Raman spectroscopy: Correlation of features in Raman spectra with X-ray diffraction and ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**. v.87, p598-606, 2012.
- PEÇANHA, E. R.; SCHNEIDER, C. L.; MONTE, M. B. M. Interação entre amido e hematita e sua influência na flotação de minério de ferro. In: XIII Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales. 2016, Mendoza. **Libro de las Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales**. Mendoza: Universidad Nacional de Cuyo, 2016.
- WANG, S.; LI, P.; YU, J.; GUI, P.; WANG, S. Multi-scale structures and functional properties of starches from Indica hybrid, Japonica and waxy rice. **International Journal of Biological Macromolecules**. v.102, p136-143, 2017.

AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO PRÓXIMO AOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO E BENEFICIAMENTO DE CALCÁRIO

EVALUATION OF THE PARTICULAR MATTER'S CONCENTRATION NEXT TO EXTRACTION AND PROCESSING OF LIMESTONE

Renata Costalonga Drumond

Aluna de Graduação em Engenharia de Minas, 9º período, IFES, Período
PIBIC/CETEM: fevereiro de 2017 a julho de 2017
rdrumond@cetem.gov.br

Mônica Castoldi Borlini Gadioli

Orientadora, Eng. Química, D.Sc.
mborlini@cetem.gov.br

Jefferson Luiz Camargo

Co-orientador, Tecnólogo em Rochas Ornamentais, M.Sc.
jcamargo@cetem.gov.br

RESUMO

A taxa de crescimento na qual as matérias-primas estão sendo extraídas atualmente, já está tendo um importante impacto na saúde humana e na qualidade de vida das pessoas, comprovando que os padrões de produção e consumo são insustentáveis, ou seja, desvincular o uso cada vez maior de matérias-primas do crescimento econômico é o "imperativo da política ambiental moderna e é essencial para a prosperidade da sociedade humana e um meio natural saudável". No tocante a qualidade do ar, os processos de lavra e beneficiamento mineral provocam a emissão de material particulado, aumentando sua concentração no ar atmosférico. O presente trabalho trata da avaliação de material particulado em suspensão, sequenciando um estudo que está sendo realizado no Distrito de Itaoca, município de Cachoeiro de Itapemirim/ES, onde se concentra um grupo de empresas de extração e beneficiamento de calcário. A metodologia aplicada nas avaliações consistiu em medições da concentração de partículas com o uso do equipamento *Hivol*, que é um amostrador de grande volume (AGV), para medições de Partículas Totais em Suspensão (PTS) e de Materiais Particulados Inaláveis (PM₁₀) no ar atmosférico, conforme as normas técnicas da ABNT NBR 9547/1997 e NBR 13412/1995, respectivamente e amparado pela Resolução 03/1990. Foram feitas medições que consistiram de um total de oito amostras, sendo quatro para PTS e quatro para PM₁₀. Baseando-se no índice de qualidade do ar (CONAMA nº 03/1990) para PTS, todas as medições estão acima do padrão primário e secundário. Para PM₁₀, a primeira e a quarta medição estão acima do padrão primário e secundário. Sendo assim, é recomendado que as empresas adotem medidas para minimizar/mitigar a emissão de particulados ao ar.

Palavras chave: material particulado, monitoramento ambiental, atividade de mineração.

ABSTRACT

The growth rate at which raw materials are currently being extracted is already having a significant impact on human health and people's life quality, proving that the patterns of production and consumption are unsustainable, i.e., unlinking the increasing use of raw materials from economic growth is the "imperative of modern environmental policy and is essential for the prosperity of human society and a healthy natural environment. Regarding air quality, the processes of mining and mineral processing provoke the particulate matter's emission, increasing its concentration in atmospheric air. The present work aims at the evaluation of suspended particulate matter, sequencing a study that is being carried out in the Itaoca District, in the city of Cachoeiro de Itapemirim/ES, where a group of limestone extraction

and processing companies are concentrated. The methodology applied in the evaluations consisted of particles concentration measurements using Hivolequipment, which is a large volume sampler (AGV), for measurements of Total Suspended Particles (PTS) and Inhalable Particulate Materials (MP₁₀) in atmospheric air, as mandated by the CONAMA Resolution 03/1990 and governed by the technical standards of ABNT NBR 9547/1997 and NBR 13412/1995 respectively. Measurements consisted of a total of eight samples, four for PTS and four for PM₁₀. Based on the air quality index (CONAMA No. 03/1990) for PTS, all the measurements are above the primary and secondary standards. For PM₁₀, the first and fourth measurements are above the primary and secondary standards. Therefore, is recommended that companies adopt actions to minimize/mitigate the emission of particulates in the air.

Keywords: Particulate matter, environmental monitoring, mining activity.

1. INTRODUÇÃO

Os bens minerais extraídos e beneficiados pela indústria mineral são imprescindíveis para a maioria dos setores produtivos da economia. Entretanto, são atividades que geram quantidades consideráveis de material particulado. O material particulado abrange uma grande classe de poluentes, constituída de poeiras, fumaças e todos os tipos de materiais sólidos e líquidos que, devido ao pequeno tamanho, mantêm-se suspensos no ar. As principais fontes de emissão de particulado são: veículos automotores, processos de extração e beneficiamento mineral, queima de biomassa, arrasto eólico de poeira e/ou solo exposto, poeiras fugitivas de processos e manuseio, entre outros (MELO NETO, 2012).

O material particulado pode ser classificado como partículas totais em suspensão (PTS) e partículas inaláveis (MP₁₀ ou PM₁₀). Segundo a NBR 9547 (ABNT, 1997), as PTS podem ser definidas como àquelas cujo diâmetro aerodinâmico equivalente é menor que 50 µm. Pela NBR 13412 (ABNT, 1995), uma parcela mais fina destas partículas são os MP₁₀, com diâmetro aerodinâmico equivalente menor ou igual a 10 µm. Os MP₁₀ podem causar males à saúde, bem como podem afetar desfavoravelmente a qualidade de vida da população, interferindo nas condições estéticas do ambiente e prejudicando as atividades normais da comunidade.

A Resolução CONAMA n°03 de 1990 define dois tipos de padrões de qualidade do ar, sendo eles: (i) Padrões Primários - concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população; e (ii) Padrões Secundários - concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Na tabela 1 são apresentados os limites. Segundo a Resolução CONAMA n° 03 (1990), cabe aos Estados da federação o monitoramento da qualidade do ar.

Tabela 1: Limite máximo permitido para a liberação de particulados (CONAMA, 1990).

Poluentes	Tempo de Amostragem	Padrão Primário	Padrão Secundário
PTS (µg/m ³)	24 horas ¹	240	150
	MGA ²	80	60
PM ₁₀ (µg/m ³)	24 horas ¹	150	150
	MAA ³	50	50

Legenda: 1-Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano; 2-Média geométrica anual; 3-Média aritmética anual.

Em 2013 foi publicado o Decreto n° 3463-R de 16/12/2013, sendo um decreto Estadual no Espírito Santo, estabelecendo novos padrões de qualidade do ar e dá providencias correlatas, onde tem como órgão executor o Instituto Estadual de Meio Ambiente – IEMA com dever também de fiscalizar o cumprimento da legislação ambiental. De acordo com o Decreto, a gestão da qualidade do ar será efetuada por meio de Padrões de Qualidade do Ar, observados os seguintes critérios: (I) Metas Intermediárias (MI) - estabelecidas como valores temporários a

serem cumpridos em etapas, visando à melhoria gradativa da qualidade do ar, baseada na busca pela redução gradual das emissões de fontes fixas e móveis; (II) Padrões Finais (PF) - Padrões determinados pelo melhor conhecimento científico para que a saúde da população seja preservada ao máximo em relação aos danos causados pela poluição atmosférica. Os limites são apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Limites para as metas intermediárias e padrões finais para o material particulado PM_{10} e PTS para concentrações médias de 24 horas de acordo com (ES, 2013).

Poluentes	MI 1	MI 2	MI 3	PF
PM_{10} ($\mu g/m^3$)	120	80	60	50
PTS ($\mu g/m^3$)	180	170	160	150

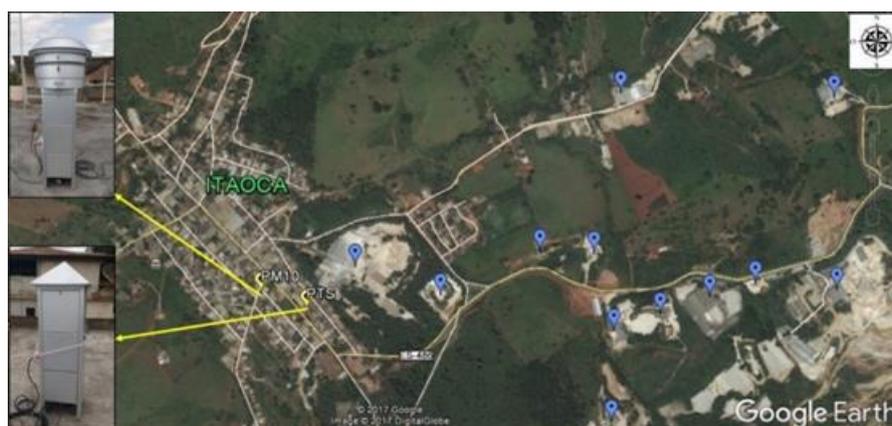
O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de calcário, com uma produção anual de mais de cem milhões de toneladas de calcário bruto e beneficiado, apresentando um crescimento de aproximadamente vinte por cento nos anos de 2010 até 2015 (FUNDACENTRO, 2015). Em Cachoeiro de Itapemirim – ES, no distrito de Itaoca, há uma concentração de empresas de extração e beneficiamento de calcário. O aumento na produção e na urbanização em Itaoca fez com que houvesse uma preocupação quanto à liberação de material particulado na atmosfera, devido a seus processos de extração, beneficiamento, transporte, entre outras atividades relacionadas, onde estes podem alcançar longas distâncias e prejudicar tanto o meio ambiente quanto a saúde humana.

2. OBJETIVOS

Medir e avaliar a concentração de partículas totais em suspensão (PTS) e partículas inaláveis menores que $10\mu m$ (PM_{10}) em locais circunvizinhos ao processo de extração e beneficiamento de calcário no distrito de Itaoca, município de Cachoeiro de Itapemirim-ES.

3. METODOLOGIA

A área estudada está localizada no distrito de Itaoca, município de Cachoeiro de Itapemirim, no Espírito Santo (Figura 1). O local é conhecido pela grande concentração de empresas de extração e beneficiamento de rochas ornamentais e calcário.



Legenda: Empresas moageiras de calcário; Locais de monitoramento.

Figura 1: Localização dos locais de monitoramento.

Para a avaliação da concentração foram coletados dados a partir da amostragem de particulado utilizando o equipamento *Hivol*, que é um amostrador de grande volume – AGV da marca ECOTECH modelo VHS 300. O *Hivol* faz a aspiração do ar coletando o material particulado por um período de 24 horas, de acordo com a norma. Acoplado ao equipamento, é instalado o *inlet* que é uma entrada aonde é determinado o tamanho de partícula (PTS e PM_{10}) a ser aspirada.

Os procedimentos de amostragens foram regidos pelas normas técnicas da NBR 9547 (ABNT, 1997) e NBR 13412 (ABNT, 1995) para determinação da concentração de PTS e PM_{10} , respectivamente, e de acordo com a legislação vigente (Resolução CONAMA 03/1990). Cabe ressaltar que também foram medidos parâmetros meteorológicos (direção, velocidade dos ventos, pluviosidade e temperatura ambiente) com vista a contribuir no entendimento da dispersão de partículas.

Foram feitas quatro medições com *oinlet*PTS, a uma distância de 200 metros da empresa mais próxima e quatro avaliações de PM_{10} , a uma distância de 270 metros, a cada 15 dias. Os filtros contendo os particulados coletados foram pesados e a concentração foi calculada de acordo com as normas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das concentrações de PTS e PM_{10} são apresentados nas Figuras 2 e 3 e pode ser observado que todas as medições apresentaram valores acima do recomendado pela resolução CONAMA, ultrapassando os limites primário ($240 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e secundário ($150 \mu\text{g}/\text{m}^3$) de concentração de PTS na atmosfera. Nas medições de PM_{10} , de acordo com os limites primário e secundário permitidos pela Resolução CONAMA ($150 \mu\text{g}/\text{m}^3$), apenas a primeira e a última medição estão acima do limite aceitável.

Quando os resultados obtidos são comparados aos valores sugeridos pela legislação Estadual do Espírito Santo, observa-se que estão acima dos limites recomendados, aliás, são padrões mais rigorosos que a resolução CONAMA (1990). Cabe ressaltar, que alguns parâmetros podem influenciar na dispersão do material particulado no ar. As condições meteorológicas, como a direção e velocidade dos ventos, períodos críticos de inversão térmica, pluviosidade são alguns fatores que podem afetar. Salienta-se que em todas as medições o estágio de calmaria dos ventos foi preponderante, com momentos de velocidade baixa. Na segunda e terceira medição, houve chuva em dias que antecederam as medições e o tempo estava nublado. Os ventos nestas medições foram resultantes das direções noroeste e sul, preferencialmente. Já na primeira e quarta medição foi sudeste, onde estão localizadas várias empresas de moagem de calcário. Este fato pode ter contribuído para o arrasto do material particulado lançado pelas moageiras, para onde estavam localizados os pontos de monitoramento.

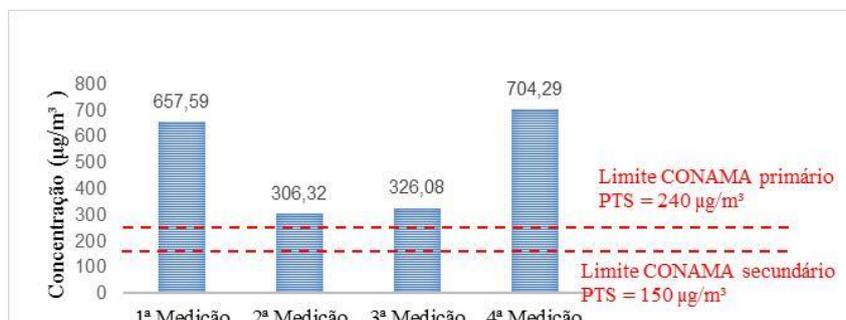


Figura 2: Resultados de concentração de PTS em Itioca.



Figura 3: Resultados de concentração de PM_{10} em Itioca.

Nesse trabalho foi dada continuidade a pesquisa de particulados realizada pelo NR-ES, especificamente pelo trabalho de ALVES *et al.* (2016), onde foram encontrados resultados acima do limite máximo permitido para PTS e PM₁₀.

5. CONCLUSÕES

Analisando os resultados, pode-se inferir que o local apresenta níveis de concentrações acima dos limites permitidos pela Resolução CONAMA nº 03 de 1990 e pelo Decreto Estadual nº 3463-R de 2013, provocando alterações na qualidade do ar. Todas as medições feitas para PTS estão acima do padrão primário e secundário. Entretanto, para PM₁₀, apenas a primeira e a quarta medição estão acima do padrão primário e secundário. Em virtude dos resultados obtidos, ressalta-se a importância de ser realizado o monitoramento periódico por meio das medições de concentração de partículas lançadas na atmosfera junto com análises de parâmetros que podem influenciar na dispersão do particulado no ar. Além disso, é necessária a conscientização das empresas na participação de programas ambientais a fim de adotar medidas como a utilização de filtros, enclausuramento, aspersão de estradas por onde passa os caminhões, entre outras. A redução na fonte dos poluentes atmosféricos pelas indústrias deve ser priorizada, pois, propicia uma produção mais limpa, preservando assim, a saúde e o bem-estar da comunidade circunvizinha do meio ambiente.

6. AGRADECIMENTOS

A minha gratidão ao CNPq pela bolsa concedida, à equipe do Núcleo Regional do CETEM/ES pelo acolhimento, à minha orientadora D.Sc. Mônica pela oportunidade de aprendizado, ao meu co-orientador M.Sc. Jefferson pelos ensinamentos e incansável disponibilidade em ajudar, aos meus pais Angela e Jorge e meu irmão Gustavo pelas orações e por sempre me apoiarem.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, R. F. P.; GADIOLI, M. C. B.; CAMARGO, J. L. **Análise preliminar da concentração de material particulado no município de Cachoeiro de Itapemirim-ES.** XXIV – Jornada de Iniciação Científica-CETEM, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Material Particulado em Suspensão no ar ambiente – Determinação da concentração total pelo método do amostrador de grande volume.** 10p.(ABNT NBR 9547). 1997.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **Material Particulado em Suspensão na atmosfera – Determinação da concentração de partículas inaláveis pelo método do amostrador de grande volume acoplado a um separador inercial de partículas.** 8p. (ABNT NBR 13412). 1995.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. **Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR.** (Resolução CONAMA no. 3, de 28 de Junho de 1990).1990.
- ESPÍRITO SANTO. Decreto nº 3463-R, de 16 de dezembro de 2013. **Estabelece novos padrões de qualidade do ar e dá providências correlatas.** Diário Oficial dos Poderes do Estado, Vitória, ES, 17 dez. 2013. p. 9-11.
- FUNDACENTRO, Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho. **Agentes Ambientais na Moagem de Pedras de Mármore no Município de Cachoeiro de Itapemirim-ES e Região e seus Impactos na Saúde dos Trabalhadores: Relatório Técnico.** Vitória. 2015.
- MELO NETO, R. P. de. **Diagnóstico ambiental sobre material particulado em suspensão no entorno de pedra: um estudo de caso em Jaboatão do Guararapes/PE.** 2012. 120p. Dissertação (mestrado) - Curso de Engenharia Mineral, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

OBTENÇÃO DE DISPRÓSIO PRESENTE NUMA MISTURA DE TERRAS RARAS PESADAS EMPREGANDO A TÉCNICA DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

OBTENTION OF DISPROSIUM FROM A MIXTURE OF HEAVY RARE EARTHS BY THE SOLVENT EXTRACTION TECHNIQUE

Renata Maria de Freitas

Aluno de Graduação de Engenharia Química 7º período, UNIGRANRIO

Período PIBIC/CETEM: março de 2017 a julho de 2017

rfreitas@cetem.gov.br

Ysrael Marrero Vera

Orientador, Eng. Químico, D.Sc.

yvera@cetem.gov.br

RESUMO

O crescente consumo dos elementos de terras raras (ETRs) mostra que estes são importantes na economia do país, tornando-se indispensável o conhecimento da produção dos ETRs. Uma técnica muito utilizada na separação dos ETRs é a extração por solventes, onde algumas variáveis como o pH, a concentração e o tipo de extratante influenciam na separação destes elementos. O objetivo deste trabalho foi a obtenção de disprósio presente numa mistura de terras-raras, avaliando as diferentes condições de extração e verificando a influência das variáveis no processo. Para a análise dos resultados obtidos da extração foram utilizados o Diagrama de Pareto e o gráfico de superfície de resposta. De acordo com os resultados obtidos, o pH e a concentração do extratante apresentam efeito positivo sobre a extração de Ho e sobre o fator de separação (β) de Ho/Dy. Verificamos que as melhores condições de extração do Ho e separação de Ho/Dy são em faixas mais altas de pH e concentração de extratante, onde o melhor tipo de extratante empregado nesta técnica foi o P507.

Palavras chave: Extração por solventes, Extratantes organofosforados, Elementos de Terras-Raras, Disprósio.

ABSTRACT

The increasing consumption of rare earth elements (REEs) shows that these are very important in the country's economy, making it essential to know the production of REEs. A technique widely used in the separation of REEs is solvent extraction, where some variables such as pH, concentration and extractant type influence the separation of these elements. The objective of this work is to obtain dysprosium present in a mixture of rare earths, evaluating the different extraction conditions and verifying the influence of the variables in the process. For the analysis of the results obtained from the extraction, the Pareto Diagram and the response surface graph were used. According to the results obtained, the pH and concentration of the extractant have a positive effect on the extraction of Ho and on the separation factor (β) of Ho / Dy. Verifying that the best Ho extraction conditions and Ho/Dy separation are in higher pH and extractant concentration ranges, where the best type of extractant used in this technique is P507.

Keywords: Solvent Extraction, Organophosphorus Extractors, Rare Earth Elements, Dysprosium.

1. INTRODUÇÃO

O crescente interesse pelos elementos terras-raras (ETRs) tem sua raiz no elevado número de aplicações na indústria de alta tecnologia. Eles são usados, na produção de catalisadores, supercondutores, ímãs permanentes, laser e cerâmicos finos. (VASCONCELLOS *et al.*, 2006). Estes elementos são encontrados na natureza em diferentes minerais como a monazita, bastnaesita e xenotima, e para sua separação podem-se utilizar várias técnicas, sendo a técnica de extração por solventes a mais amplamente utilizada devido a sua simplicidade, aplicabilidade em várias faixas de concentração e devido à pureza dos produtos (MCLELLAN *et al.*, 2013).

O sucesso dos processos de separação de ETRs por extração por solventes depende da escolha correta das condições do processo de separação. As variáveis mais importantes na separação são o extratante escolhido, a concentração dele e o pH da solução de alimentação. Nos últimos anos temos estudado a separação dos ETRs leves empregando a técnica de extração por solventes e utilizando extratantes organofosforados ácidos.

Hoje em dia, no CETEM, estamos estudando a separação dos ETRs médios e pesados presentes em uma solução de ETRs proveniente da lixiviação de monazita e este trabalho faz parte desse esforço.

2. OBJETIVOS

Avaliar a influência do tipo de extratante, pH da solução de alimentação e concentração do extratante sobre a separação do disprósio presente numa mistura de elementos de terras-raras a partir da extração por solventes. Utilizando a ferramenta de planejamento fatorial que permitirá uma avaliação simultânea do efeito destas variáveis em um número reduzido de experimentos, definindo a melhor condição de separação do disprósio do resto dos ETRs pesados.

3. METODOLOGIA

Os ensaios de extração foram realizados a partir do licor sintético contendo 6,1g/L de Dy₂O₃ e 22,6 g/L de Ho₂O₃. O preparo deste foi realizado à quente através da adição de HCl com excesso estequiométrico de 10%. Antes da adição do HCl foi feita uma pasta da mistura destes óxidos com adição de um pouco de água destilada. A adição de HCl à pasta foi realizada aos poucos e em uma chapa de aquecimento. Depois de solubilizados os óxidos o aquecimento foi mantido a fim de reduzir o volume ácido em excesso utilizado. Posteriormente, o licor sintético foi transferido para um balão volumétrico e avolumado com água destilada.

Os sistemas extratantes utilizados foram soluções de três ácidos organofosforados, D₂EHPA (ácido di(2-etil-hexil) fosfórico), P507 (ácido di(2-etil-hexil) fosfônico), e Cyanex.272 (ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico), em diferentes concentrações em isoparafina 17/21. Foi usado um planejamento experimental de duas variáveis e três níveis. O número de ensaios deste Planejamento foi $3^2 = 9$ mais 3 ensaios no ponto central totalizando 12 ensaios. As concentrações dos extratantes usadas foram 12%, 17% e 22% (v/v) e os níveis de pH escolhidos foram 1,0, 2,0 e 3,0 para os ensaios com P507 e Cyanex 272. Para os ensaios com D₂EHPA os níveis de pH escolhidos foram 0,5, 1,0 e 1,5.

Os ensaios de extração foram realizados utilizando-se 20 mL de solução aquosa e a mesma quantidade de solução orgânica em frascos vedados e agitados 20 min em uma mesa agitadora a uma velocidade de agitação de 270 rpm. Para a total separação das fases aguardou-se 20 minutos e se separaram as duas fases a partir da filtração da mistura em papel de filtro do tipo IPS. A quantificação analítica dos ETRs presentes nas soluções aquosas foi realizada por espectrometria UV-Vis. A absorvância do Ho foi determinada em 537 nm e a do Dy em 807 nm. Enquanto os ETRs nas soluções orgânicas foram determinados por diferença.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados do ensaio com D₂EHPA são apresentados nas Figuras 1, 2, 3 e 4, a seguir.

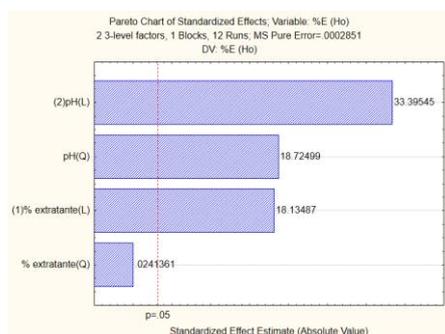


Figura 1: Diagrama de Pareto para os efeitos da concentração de extratante D₂EHPA e pH sobre a extração de Ho.

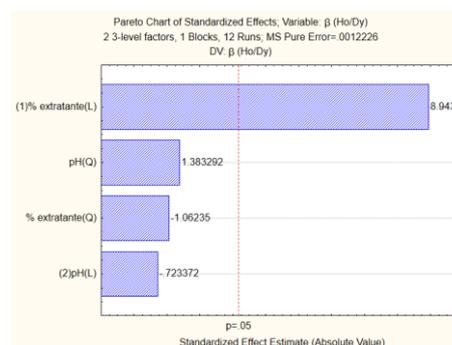


Figura 2: Diagrama de Pareto para os efeitos da concentração de extratante D₂EHPA e pH sobre o fator de separação Ho/Dy.

A Figura 1 mostra que na extração de Hólmio empregando o extratante D₂EHPA, o pH e a concentração do extratante apresentam efeito positivo sobre a extração, sendo o efeito do pH um pouco mais significativo nessas condições. O resultado deste Diagrama de Pareto condiz com a superfície de resposta sobre a extração de Ho, Figura 3. Já a Figura 2 mostra que, o maior efeito positivo é da concentração de extratante sobre o β de Ho/Dy, sendo a magnitude desse efeito confirmada na superfície de resposta, Figura 4.

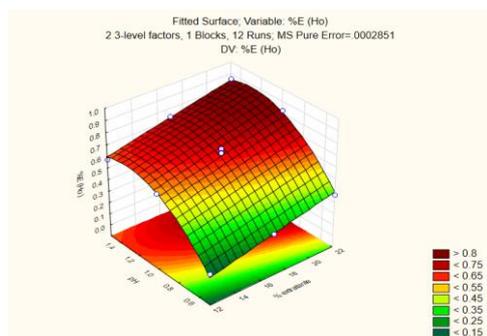


Figura 3: Superfície de resposta para os efeitos da concentração de extratante D₂EHPA e pH sobre a extração de Ho.

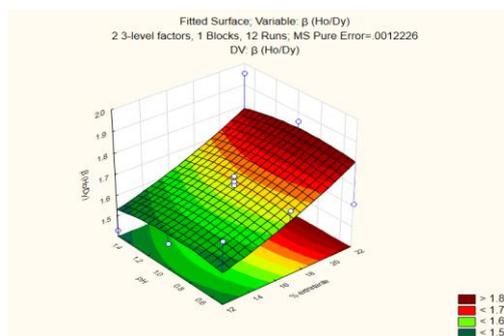


Figura 4: Superfície de resposta para os efeitos da concentração de extratante D₂EHPA e pH sobre o fator de separação Ho/Dy.

Os resultados do ensaio com P507 são apresentados nas Figuras 5, 6, 7 e 8. Avaliando os resultados da extração na extração de Hólmio utilizando o extratante P507, onde as variáveis são a concentração de extratante e o pH, verifica-se na Figura 5 que o pH e a concentração do extratante apresentam efeito positivo sobre a extração, sendo o efeito da concentração do extratante mais significativo nessas condições. Esse resultado condiz com a superfície de resposta, Figura 7, já que as maiores extrações de Ho são obtidas em maiores concentrações de P507 e maiores níveis de pH.

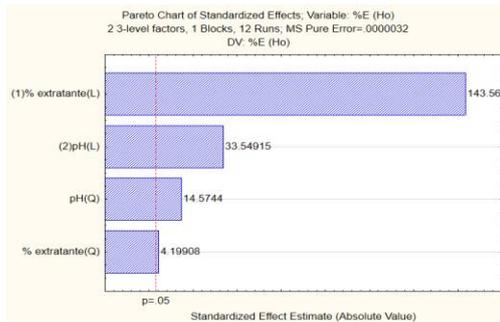


Figura 5: Diagrama de Pareto para os efeitos da concentração de extratante P507 e pH sobre a extração de Ho.

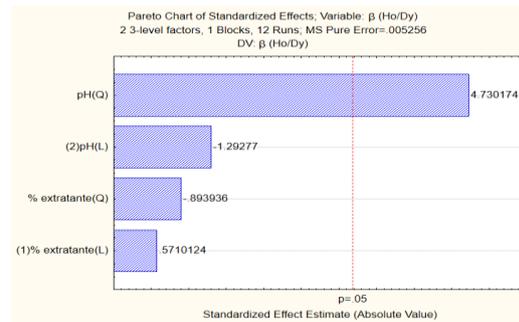


Figura 6: Diagrama de Pareto para os efeitos da concentração de extratante P507 e pH sobre o fator de separação Ho/Dy.

Diagrama de Pareto para os efeitos das variáveis sobre o fator de separação de Ho/Dy, Figura 6, mostra que, o maior efeito é do pH sobre o β de Ho/Dy. Este efeito é positivo da componente quadrática do pH, indica que quanto maior os seus níveis, maior é o β de Ho/Dy, o que é confirmado na superfície de resposta, Figura 8.

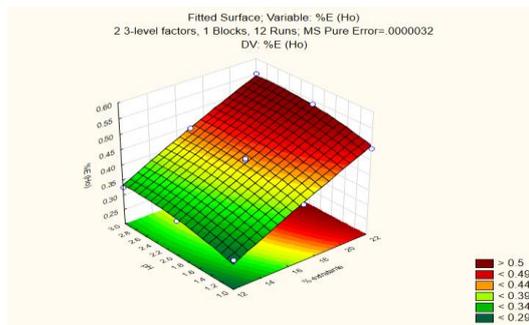


Figura 7: Superfície de resposta para os efeitos da concentração de extratante P507 e pH sobre a extração de Ho.

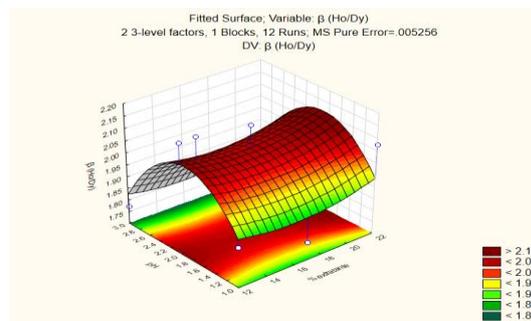


Figura 8: Superfície de resposta para os efeitos da concentração de extratante P507 e pH sobre o fator de separação Ho/Dy.

Os resultados do ensaio com Cyanex 272 são expressos nas Figuras 9, 10, 11 e 12, a seguir.

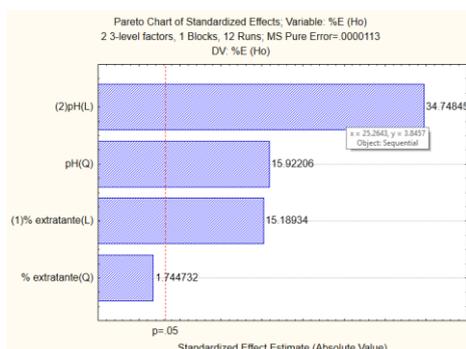


Figura 9: Diagrama de Pareto para os efeitos da concentração de extratante Cyanex 272 e pH sobre a extração de Ho.

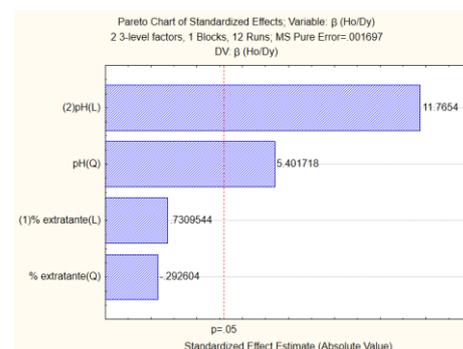


Figura 10: Diagrama de Pareto para os efeitos da concentração de extratante Cyanex 272 e pH sobre o fator de separação Ho/Dy.

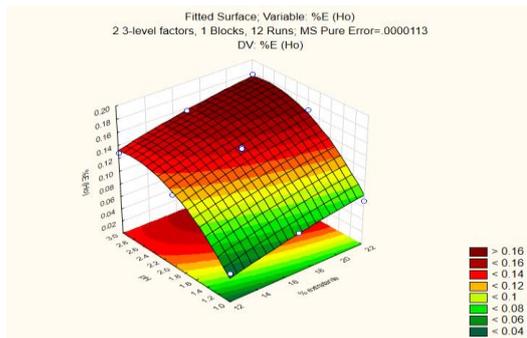


Figura 11: Superfície de resposta para os efeitos da concentração de extratante Cyanex 272 e pH sobre a extração de Ho.

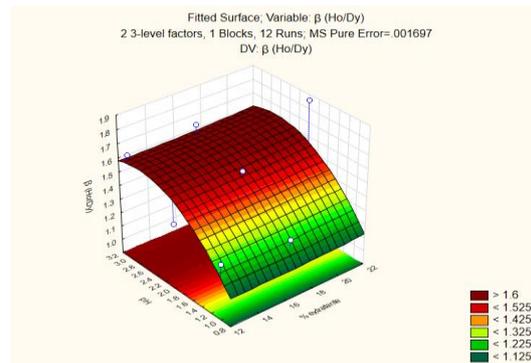


Figura 12: Superfície de resposta para os efeitos da concentração de extratante Cyanex 272 e pH sobre o fator de separação Ho/Dy.

O resultado da extração de Hólmio utilizando o Cyanex 272 como extratante, Figura 9, mostra, que assim com o D₂EHPA, o pH e a concentração do extratante apresentam efeito positivo sobre a extração, sendo a magnitude do efeito pH um pouco mais significativo nessas condições. A superfície de resposta sobre extração do Ho, Figura 11, condiz com o resultado obtido pelo diagrama de Pareto para os efeitos da concentração de extratante Cyanex 272 e pH sobre a extração de Ho. A Figura 10 mostra que o maior efeito sobre o fator de separação de Ho/Dy quando o extratante é o Cyanex 272 é do pH. Esse efeito positivo do pH sobre β de Ho/Dy, condiz com o resultado da superfície de resposta, Figura 12.

Ao comparar os resultados dos extratantes utilizados, observou-se que o D₂EHPA apresentou as maiores extrações de Ho e o P507 apresentou a melhor seletividade em relação às extrações. Visto que o D₂EHPA em pH 1,5 e com o extratante a 22%, extraiu 86,1% de Ho com um fator de separação 1,95. No caso do P507 extraiu-se 54% de Ho tendo um fator de separação 2,08, em pH 2,0 e extratante a 22%. Além disto, o Cyanex 272 nas mesmas condições que o P507 extraiu 16,5% de Ho tendo um fator de separação 1,86.

5. CONCLUSÕES

Foi possível avaliar a influencia do tipo de extratante e concentração deste, assim como o pH da solução de alimentação na separação do disprósio presente numa mistura de elementos de terras-raras utilizando a técnica de extração por solventes. Verificamos que os resultados obtidos são coerentes com o esperado, onde o pH e a concentração do extratante apresentam efeito positivo sobre a extração de Ho, ou seja, melhores as condições de extração do Ho e separação de Ho/Dy foram obtidas em faixas mais altas de pH e concentração de extratante. Além disso, o tipo de extratante também foi significativo no processo de separação e extração, onde o melhor extratante analisado é o P507, visto que ele apresentou a melhor seletividade.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro dado através das bolsas de iniciação científica ao CETEM pela oportunidade e ao meu orientador Ysrael Marrero Vera.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- MCLELLAN, B.C. Sustainability of Rare Earths - An overview of the state of knowledge. Minerals, v. 3, p. 304 – 317, 2013
- VASCONCELOS, M. Aproveitamento de ítrio e lantânio de um carbonato de terras-raras de baixo teor em cério, de um carbonato de ítrio e de um óxido de terras-raras ítricas. 2006, 1p. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.

CARACTERIZAÇÃO E APROVEITAMENTO DE MINERAIS PESADOS DE DEPÓSITOS LITORÂNEOS DA BAHIA

CHARACTERIZATION AND RECOVERY OF HEAVY MINERALS FROM BAHIA LITORAL DEPOSITS

Rhuan Duarte Carvalho

Aluno de Graduação de Engenharia Química, 7º período, Escola de Química-UFRJ
Período PIBIC/CETEM: 01 de setembro de 2015 a 31 julho de 2017
rduarte@cetem.gov.br

Caroline Da Costa Gonçalves

Orientador(a), Engenheira de Minas.
ccgoncalves@cetem.gov.br

Paulo Fernando Almeida Braga

Orientador, Engenheiro Químico, DSc.
pbraga@cetem.gov.br

RESUMO

Os minerais pesados têm como característica principal densidade superior à densidade dos minerais de ganga, como o quartzo e feldspato ($d=2,65$). Neste trabalho foi caracterizada uma amostra de areia da região de Prado, com 3,0% de minerais pesados, principalmente ilmenita, rutilo, zirconita e monazita, que pertencem ao grupo dos minerais pesados úteis, por possuírem aplicação tecnológica e valor comercial. Após os estudos de caracterização tecnológica foi estabelecida uma rota para o beneficiamento mineral, visando à separação e concentração dos minerais pesados. No processo de beneficiamento mineral foram utilizados métodos gravíticos e magnéticos em mesa oscilatória e em separador Franz de alta intensidade. O concentrado de minerais pesados obtido no processo gravítico foi beneficiado novamente no separador Frantz produzindo dois concentrados distintos: (i) concentrado magnético com ilmenita e monazita e (ii) concentrado não magnético com zirconita e rutilo. O concentrado não magnético (pouca quantidade) foi repassado na mesa oscilatória para uma segunda limpeza gerando um novo concentrado não magnético com 9,9% de ZrO_2 e 10,9% de TiO_2 e ainda 68,6% de SiO_2 , sugerindo a necessidade de um método de separação adicional. O concentrado magnético foi peneirado em 212 μm , pois a monazita se concentra na fração -212 μm e a ilmenita na fração +212 μm . Ambas as frações, retida e passante, foram repassadas no separador magnético, porém variou-se a velocidade de rotação da correia do separador Frantz, para que a ilmenita (maior susceptibilidade magnética) fosse coletada em maiores velocidades de rotação e a monazita (menor susceptibilidade magnética) fosse coletada em velocidades menores. Assim, foi produzido um concentrado de monazita, com 19,2% de P_2O_5 e um concentrado de ilmenita, com teor superior ao exigido comercialmente, de 62,1% de TiO_2 .

Palavras chave: Minerais Pesados, Monazita, Bahia.

ABSTRACT

The main characteristic of heavy minerals is density higher than gangue minerals, such as quartz and feldspar ($d = 2.65$). In this work, we used a sample from the Prado region, which has an average concentration above 3.0% of heavy minerals, mainly ilmenite ($d = 4.4$ to 4.8), (ii) rutile ($d = 4.2$), (iii) zirconite ($d = 4,6$) and (iv) monazite, which belong to the group of useful heavy minerals, because they have technological application and commercial value. Thus, the objective of this work is to determine the mineralogical characterization and to establish beneficiation routes, aiming the quantification of heavy minerals. The process of gravitational processing was determined with the results of the analysis of the concentrates obtained in each

step, followed by steps of magnetic concentration in Frantz separator, high intensity and permanent field, where the heavy minerals were divided into magnetic fraction with ilmenite and monazite and non-magnetic with rutile and zirconite. The non-magnetic fraction is still concentrated in quartz, which is transferred through an oscillatory table, obtaining 9.9% of ZrO₂ and 10.9% of TiO₂ with 68.6% of SiO₂, suggesting the need for another separation method. The magnetic fraction was sieved at 212 μm, as the monazite is concentrated at -212 μm and the ilmenite at +212 μm. The retained and passed fractions of the sieve are transferred to the magnetic separator by varying the speed of rotation of the Frantz separator belt, the ilmenite (greater magnetic susceptibility) is collected at higher belt rotation speeds and monazite (lower magnetic susceptibility) at speeds Children. Thus we obtain a monazite concentrate, still far from the commercially required one, with 19.2% P₂O₅ and an ilmenite concentrate with commercially required higher content, with 62.1% TiO₂.

Keywords: Heavy Minerals, Monazite, Bahia.

1. INTRODUÇÃO

Os minerais pesados têm como característica principal densidade superior a densidade dos minerais de ganga, como o quartzo e feldspato ($d=2,65$). No Brasil, eles estão associados a cordões litorâneos nos depósitos do tipo paleopraia (SCHNELLRATH, 2001) ou próximo a leitos de rios em depósitos flúvio-lagunares. Neste trabalho foi realizada a caracterização tecnológica de uma amostra da região de Prado, situada na mesorregião sul da Bahia, a qual é compreendida pelas cidades de Alcobaça, Caravelas e Prado. Na área onde foi coletada a amostra, a empresa G4 Esmeralda Ltda já requereu, junto ao DNPM, os alvarás de pesquisa de uma área de aproximadamente 30.000 hectares (MENDES, 2015).

Os principais minerais pesados presentes no depósito apresentam concentrações médias superiores a 3,0% e pertencem ao grupo dos minerais pesados úteis, por possuírem aplicação tecnológica e valor comercial. Esses minerais são representados por: (i) ilmenita ($d=4,4$ a $4,8$) usada na fabricação de pigmento branco, abrasivo e ferro-liga; (ii) rutilo ($d=4,2$) usado como componente de solda elétrica e fabricação de derivados de titânio; (iii) zirconita ($d=4,6$) usada em pigmentos para esmalte porcelanizado, tijolo refratário e micro fusão; e (iv) monazita ($d=5,0$ a $5,3$), principal mineral associado a elementos de terras raras (ETR) no Brasil.

2. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram:

- caracterizar tecnologicamente a amostra coletada nos cordões litorâneos da região de Prado;
- estabelecer rotas de concentração dos minerais pesados utilizando as técnicas de beneficiamento mineral, como, separação densitária eletromagnética de modo a obter concentrados individualizados de ilmenita, monazita, rutilo e zirconita.

3. METODOLOGIA

Foram amostrados cerca de 500 kg do material na região de Prado. Essa amostra foi seca, homogeneizada e quarteada em lotes de aproximadamente 27 kg. Um novo quarteamento de um dos lotes propiciou a geração de alíquotas menores para análise da distribuição granulométrica da amostra, ensaios de caracterização e beneficiamento. A caracterização tecnológica da amostra foi realizada na amostra bruta (cabeça) e em suas frações granulométricas, por difratometria de raios-X (DRX) e quantificada pelo método de Rietveld, fluorescência de raios-X (FRX), espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), separação em líquido denso com iodeto de metileno ($d=3,32$), separação magnética dos minerais pesados ($d>3,32$) em separador Frantz (modelo L-1 Isodynamics, inclinação 15°) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) Hitachi TM 3030 Plus Tabletop Microscope, equipado com um sistema de microanálise química por dispersão de energia (EDS) Bruker Quantax, das frações

mais relevantes. As frações magnética/paramagnética e não magnética do separador Frantz foram ainda analisadas em microscópio estereoscópio Zeiss (lupa binocular) para identificação dos minerais presentes.

Com base na caracterização da amostra, foram propostas rotas de recuperação dos minerais pesados presentes, em escala piloto. A rota inicial (Figura 1) consistiu no peneiramento em 297 μm do material original (cerca de 82 kg), seguida da separação gravítica em mesa vibratória, modelo Super Duty Diagonal Deck (inclinação 10°), da fração-297 μm . A fração pesada foi, então, separada em separador magnético Inbras modelo 20A de alta intensidade e campo permanente (4,5 T). Após a separação magnética, obteve-se dois concentrados, magnético e não magnético, sendo o não magnético limpo em mesa vibratória para a retirada de minerais leves remanescentes. A fração leve foi considerada rejeito.

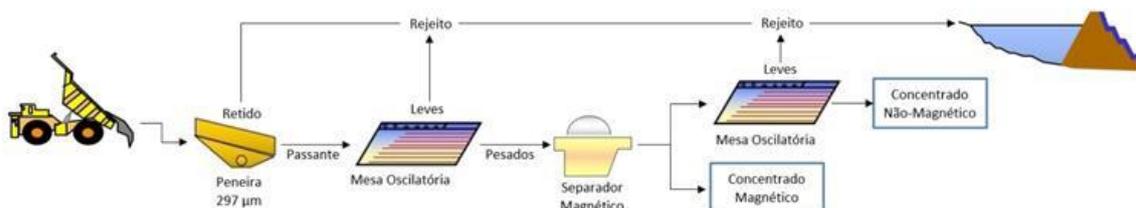


Figura 1: Esquema de beneficiamento utilizado para a recuperação de minerais pesados.

O concentrado magnético (Figura 1) do separador Frantz foi peneirado em 212 μm , pois a monazita se concentra na fração $-212 \mu\text{m}$ e a ilmenita em $+212 \mu\text{m}$. As frações retida e passante, nesta malha (212 μm) foram repassadas no separador magnético para melhorar a separabilidade ilmenita/monazita. Neste procedimento, variou-se a velocidade da correia do equipamento de 300 a 100 RPM de 50 em 50 RPM (rotações por minutos). Com isso tem-se que em altas velocidades a ilmenita, com alta susceptibilidade magnética, é recuperada, separando da monazita, de menor susceptibilidade magnética. Os concentrados individuais foram analisados por picnometria a gás hélio e FRX.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 encontram-se apresentados os principais elementos contidos na amostra bruta. A análise química por DRX tanto na amostra bruta quanto em suas frações granulométricas, não apresentou resultado consistente (abaixo do limite de detecção), devido ao alto teor de quartzo ($>97\%$) e baixo teor dos minerais pesados e por isso não estão contemplados no presente trabalho.

Tabela 1: Análise química da amostra bruta por FRX (semiquantitativa) dos principais elementos controle, e por ICP-OES dos O_{TRs} e do Zr.

FRX					
SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	TiO ₂ (%)	ZrO ₂ (%)	O _{TR} *+P ₂ O ₅ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
97,3	0,7	1,2	<0,1	<0,1	0,2
ICP-OES					
CeO ₂ (ppm)	La ₂ O ₃ (ppm)	Nd ₂ O ₃ (ppm)	ThO ₂ (ppm)	ZrO ₂ (ppm)	
603,19	570,91	450,42	107,51	456,77	

*Nota: O_{TR} considerados (%CeO₂ + %La₂O₃ + %Nd₂O₃ + %ThO₂).

A amostra bruta é 80% passante na peneira de 730 μm e a maior quantidade de minerais pesados está contida nas frações $-297 \mu\text{m}$, de acordo com os resultados do FRX, sendo o intervalo granulométrico com minerais de interesse compreendido entre $-297+106 \mu\text{m}$. Além disso, os $O_{TRs} + P_2O_5$ (monazita) tendem a se concentrar no intervalo $-210+150 \mu\text{m}$, com teor de 83,4%, em termos de distribuição de massa. O total de minerais pesados afundados no iodeto de metileno ($d=3,32$) foi de 3,5%, dos quais 3,2% são minerais pesados magnéticos e

paramagnéticos, e 0,3%, minerais pesados não-magnéticos. A maioria dos minerais pesados concentram-se sob um campo magnético de intensidade 0,675 T, e são compostos principalmente por TiO_2 (83,4% em distribuição de massa) e Fe_2O_3 . Os minerais de interesse foram identificados em lupa binocular como pode ser observado na Figura 2, após separação em iodeto de metileno e separação magnética em separador Frantz.



Figura 2: Minerais presentes nas frações magnética e não-magnética, visualização na lupa binocular Zeiss (aumento 6,3vezes).

Ainda sobre a fração afundada no iodeto de metileno, foi possível identificar com o auxílio do MEV, a maioria dos minerais pesados de interesse (monazita, ilmenita e zirconita) (Figura 3.1). Percebe-se a grande concentração de ilmenita sendo esta extremamente alterada (Figura 3.2), além de um relativo arredondamento em todos os minerais, devido provavelmente a sua origem.

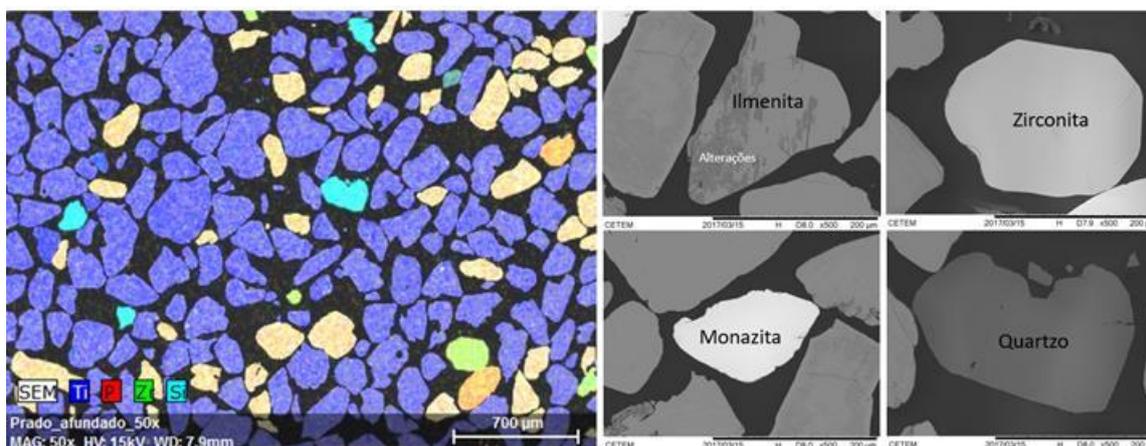


Figura 3: Imagens obtidas no MEV da fração afundada no iodeto de metileno.

O processo de beneficiamento para recuperação dos minerais pesados, foi realizado com 82 kg da amostra bruta. Inicialmente, todo material foi peneirado em $297 \mu m$, para remoção da maior parte de quartzo. Essa amostra continha 97,3% de SiO_2 , 1,2% de TiO_2 e $<0,1\%$ de ZrO_2 e P_2O_5 . Após o peneiramento a fração $-297 \mu m$ apresentou um índice de enriquecimento de 3,7 para o TiO_2 , 4,1 para o ZrO_2 e 4,4 para o P_2O_5 , usado para estimar o teor da monazita. O ensaio em mesa oscilatória, gerou um concentrado de minerais pesados com 16,9% em massa, com recuperações metalúrgicas de 94,7% para o TiO_2 . No ensaio de separação magnética 62,7% correspondeu a fração magnética, com teores de 23,5% de SiO_2 , 42,6% de TiO_2 , 0,47% de ZrO_2 e 2,7% de P_2O_5 ; 37,3% correspondeu a fração não-magnética, com teores de 93,8% de SiO_2 , 1,6% de TiO_2 , 1,7% de ZrO_2 e $<0,1\%$ de P_2O_5 . As recuperações de TiO_2 (fração magnética) e de ZrO_2 (fração não-magnética) foram de 97,1% e de 62,7%, respectivamente. Tendo em vista a separabilidade dos minerais pesados magnéticos (ilmenita e monazita), o concentrado magnético (Figura 1) foi peneirado em $212 \mu m$. As frações retida e passante foram repassados no separador magnético, variando a velocidade da correia de rotação do equipamento. O gráfico da Figura 4.1 mostra a relação entre a densidade dos concentrados magnéticos e a velocidade da correia do equipamento, para a fração passante e retido. É observado que o produto da fração passante a 150 RPM tem densidade aproximada da monazita inferindo em um concentrado monazítico; já a fração retida, nesta mesma velocidade, tem densidade aproximada da ilmenita inferindo em um concentrado ilmenítico. A velocidade de zero RPM representa produto não-magnético em todas as velocidades. O gráfico da Figura 4.2 mostra a relação entre os teores de TiO_2 e P_2O_5 e a

velocidade da correia do equipamento, para a fração passante e retido. É observado nas velocidades 250 e 300 RPM da fração retida um concentrado de ilmenita com 62,1 e 61,3% de TiO_2 , respectivamente; já na fração passante na velocidade de 150RPM temos o concentrado de monazita com 19,2% de P_2O_5 , coerente com o concentrado monazítico com densidade 5,0 da Figura 4.1, na mesma velocidade.

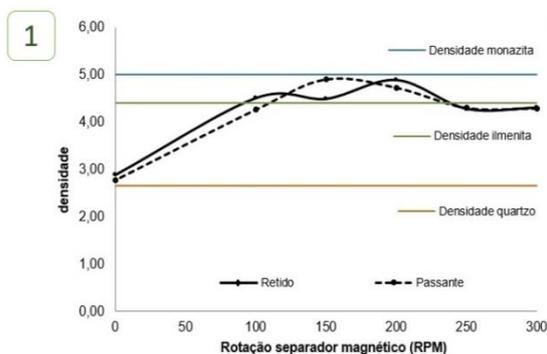


Figura 4.1: Resultado da picnometria de gás hélio

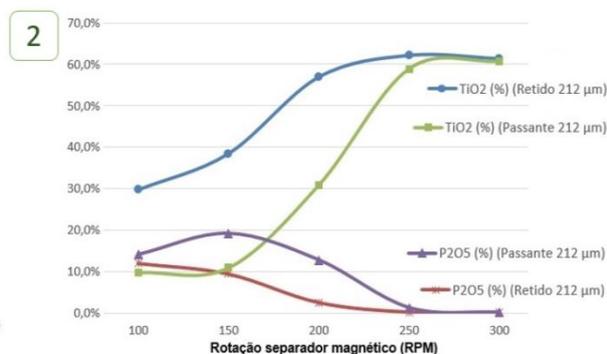


Figura 4.2: Resultado da análise química por FRX das frações de $-212\mu m$ e $+212\mu m$ em diferentes rotações da correia do separador magnético.

5. CONCLUSÕES

A caracterização do minério da região de Prado-BA continha 3,5% de minerais pesados, principalmente de ilmenita, monazita, zirconita e rutilo em menor quantidade. O concentrado do beneficiamento mineral não-magnético continha 9,9% de ZrO_2 e 10,9% de TiO_2 . Na fração magnética foram obtidos dois concentrados: (i) um concentrado de monazita com 19,2% de P_2O_5 (óxido usado pra quantificar o mineral); e (ii) um concentrado de ilmenita com teores de 61,3 e 62,1% de TiO_2 com 0,16 e 0,19% de P_2O_5 , superiores a um concentrado comercial que é de 53% de TiO_2 com 0,1% de P_2O_5 (máx).

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores Paulo Braga e Caroline da Costa Gonçalves pela confiança e dedicação, ao CETEM pela infraestrutura e ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GONÇALVES, Caroline da Costa; BRAGA, Paulo Fernando Almeida. **Mineralogical and Chemical characterization of heavy minerals from Luis Correia beach sand, Piauí, Brazil**. In: XIII Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales, Mendoza, Argentina.
- MENDES, J.C.; “**A Monazita e Outros Minerais Pesados na Região de Prado/ Caravelas, no Sul da Bahia**”. III Seminário Brasileiro de Terras-Raras. 2015.
- SCHNELLRATH, Jurgen; MONTE, Marisa Bezerra de Melo et al. INB – Indústrias Nucleares do Brasil: Minerais Pesados. In: SAMPAIO, João Alves; LUZ, Adão Benvindo da; LINS, Fernando Freitas. (Eds) **Usinas de beneficiamento de minérios do Brasil**. 1 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2001. p. 187-197.

CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DE RESÍDUOS DE BENEFICIAMENTO DE ROCHAS ORNAMENTAIS PARA SEU USO EM CONCRETO

TECHNOLOGICAL CHARACTERIZATION OF DIMENSION STONESPROCESSING WASTE FOR ITS USE IN CONCRETE

Saulo Tuayar Spala

Aluno de Graduação da Engenharia de Minas, 9º período, Ifes

Período PIBIC/CETEM: abril de 2017a julho de 2017

stuayar@cetem.gov.br

Nuria Fernández Castro

Orientadora, Eng^a de Minas, M.Sc.

ncastro@cetem.gov.br

Leonardo Cattabriga Freire

Orientador, Eng. de Petróleo e Gás e Eng. de Segurança do Trabalho

lfreire@cetem.gov.br

RESUMO

O Brasil ocupa o sétimo lugar dentre os maiores exportadores mundiais de rochas ornamentais. O Estado do Espírito Santo destaca-se como um dos maiores produtores e beneficiadores de rochas ornamentais dentro do cenário nacional. Atualmente, um dos problemas de maior relevância para o setor de rochas é a grande quantidade de resíduos gerada, estimando-se que mais de 1,5 milhão de toneladas correspondam aos resíduos finos nas unidades de beneficiamento que não têm utilização industrial. Um dos possíveis usos desses materiais é na indústria da construção civil incorporando-os a misturas de concreto e argamassas, dentre outros, já que é uma indústria com alto consumo de agregados. A elevada finura dos resíduos é uma característica que os têm colocado dentre as alternativas viáveis de aproveitamento sustentável, incorporando-os a matrizes cimentícias como fíler (*Ecofiller*) em concretos. A caracterização tecnológica dos resíduos provenientes do beneficiamento de rochas ornamentais é de extrema importância na definição das melhores aplicações para tais resíduos. Dentro de um projeto do CETEM de elaboração de um mapa de disponibilidade de resíduos de rochas ornamentais como possíveis matérias primas para outros produtos, foram caracterizadas tecnologicamente 22 amostras de resíduos com a finalidade de verificar sua possível utilização como fíler em concreto. Os resultados mostraram que os resíduos tem uma granulometria muito fina, com 80% < 0,075 mm, densidade entre 2,6 e 2,8 g/cm³ e alto teor de SiO₂ (>50%). Para seu uso em concreto deve ser estudada a reatividade da sílica, que poderia inviabilizar esse uso.

Palavras chave: resíduo, fíler, concreto.

ABSTRACT

Brazil ranks seventh among the world's largest exporters of ornamental stones. The State of Espírito Santo stands out as one of the largest producers and processors of natural stones within the national scenario. Currently, one of the most relevant problems for the stones sector is the large amount of waste generated, of which 1.5 million tons correspond to the fine residues in the beneficiation units that do not have industrial use. One possible use for that kind of waste is as filler in concrete and mortar admixtures, where large quantities of aggregates are consumed. As those wastes are very fine grained, it seems a sustainable alternative to use them as filler (*Ecofiller*) in concrete. However, the technological characterization of the residues from the processing of natural stones is of extreme importance in the definition of the best uses for such residues. A total of 22 waste samples were characterized in order to verify their possible use as concrete filler, as part of a CETEM project of mapping the stones wastes availability as secondary raw materials. Results, so far, showed a very fine grained material, 80% < 0,075 mm, with 2,6 to 2,8 g/cm³ specific mass, and high SiO₂ content (>50%). Among other things, reactivity of that silica must be studied, as it could turn their use in concrete not viable.

Keywords: residue, filler, concrete.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é reconhecido mundialmente pela produção e comercialização de rochas ornamentais. De acordo com dados da Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais (Abirochas, 2014), o país é o sétimo maior exportador mundial de rochas em volume físico, atrás apenas da China, Índia, Turquia, Itália, Irã e Espanha. Ainda de acordo com a Abirochas (2017), em 2016, foram exportadas 3,4 milhões de toneladas, com um valor de US\$ 1,138 bilhões e no cenário nacional, o estado do Espírito Santo destaca-se como o maior produtor e beneficiador de rochas ornamentais, sendo responsável por 80% das exportações do país em valor. Sabe-se que o Estado do Espírito Santo se caracteriza por ter sua produção de recursos minerais centrada, basicamente, em recursos não metálicos com destaque para aqueles empregados na construção civil a exemplo de agregados e rochas ornamentais. De acordo com dados do Anuário Mineral Estadual do Espírito Santo de 2016 (DNPM, 2016), do valor total da produção de minerais comercializados dentro do Estado, as rochas ornamentais perfazem um total de 77% da produção. Em seguida, encontram-se os segmentos ligados à produção de brita, calcários de emprego industrial e agrícola e areia nessa ordem de relevância.

Um dos problemas de maior importância, hoje, para o setor de rochas ornamentais é a grande quantidade de resíduos gerada, estimada em mais de 20 milhões de toneladas de resíduos grossos (blocos não aproveitados, pedaços de rocha) por ano, nas pedreiras, e 1,5 milhão de toneladas de resíduos finos nas unidades de beneficiamento, que não têm utilização industrial (Campos *et al.*, 2014). A extração brasileira de rochas totalizou 9,3 milhões de toneladas em 2016, sendo 8,2 milhões de toneladas processadas no país (Abirochas, *op. cit.*). Considerando que, no desdobramento de blocos em chapas, 26% do material é transformado em resíduo fino (Souza *et al.*, 2013) pode-se dizer, grosso modo, que em 2016 foram produzidas mais de 2 milhões de toneladas desse resíduo.

Dentro desse contexto, faz-se necessário buscar uma forma de reinserir na cadeia produtiva tais finos produzidos originários do beneficiamento de rochas ornamentais e a aplicação desses resíduos em matrizes cimentícias tem se mostrado uma alternativa viável devido às suas características químicas e à sua finura (Gonçalves, 2000; Menezes *et al.*, 2009; Aruntaş *et al.*, 2010; Corinaldesi *et al.*, 2010; Topçu *et al.*, 2009). Por outro lado, no Brasil, o consumo estimado de agregados naturais, somente na produção de concretos e argamassas, é de aproximadamente 220 milhões de toneladas por ano (John, 2000). Percebe-se assim uma oportunidade para reduzir o consumo de matérias primas naturais, valorizando os resíduos de beneficiamento de rochas ornamentais e diminuindo a necessidade de áreas de aterro para seu depósito. Devido à granulometria desses resíduos, sua utilização como carga ou fíler em produtos de concreto parece ser uma excelente opção cuja viabilidade ainda tem que ser comprovada, pois são muitos e diversos os materiais pétreos comercializados como rochas ornamentais. Dentre os diversos tipos de concretos hoje usados pela indústria da construção civil, o concreto autoadensável tem uso estendido na construção de paredes e lajes. Segundo Moraes, 2010, o concreto autoadensável requer uma grande quantidade de materiais finos os quais, em sua maioria, contribuem principalmente para o aumento da viscosidade e em segundo plano para o aumento da fluidez. Este requisito é atendido pelo uso de cimento em conjunto com adições minerais, as quais podem possuir maior superfície específica e, por isso, irão melhorar a distribuição granulométrica. A utilização de finos no concreto auto adensável faz com que este contribua significativamente para a sustentabilidade da tecnologia do concreto tendo em vista que a maior parte das adições minerais consiste em resíduos de diversos setores industriais, que prejudicariam o meio ambiente se lançados de forma inadequada (Gomes *et al.*, 2003).

Segundo Jamkar e Rao (2004), diversas propriedades dos agregados exercem influência nas propriedades do concreto, tanto no estado fresco quanto no endurecido. Pode-se citar a dimensão, a granulometria, a forma e a textura superficial. Para exemplificar, agregados mais angulosos e que possuem superfície mais rugosa contêm mais vazios do que agregados arredondados de superfície lisa, e dessa forma, irão demandar mais água para garantir a

trabalhabilidade do concreto afetando também a resistência à compressão. Dessa forma, a realização de análises com intuito de identificar a densidade, a granulometria, a composição química bem como a geometria dos grãos e a forma como estão arranjados, fornece informações de profunda relevância na definição das melhores aplicações dentro do contexto da utilização como fíler para concreto.

Este estudo faz parte de um projeto que vem sendo desenvolvido em parceria com o Instituto Internacional do Mármore (IS.I.M) e a Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), que busca utilizar os resíduos do beneficiamento de rochas ornamentais em produtos com base de cimento. Resultados positivos já foram obtidos na Itália, com resíduos locais, para utilização desses como fíler (*Ecofiller*) em diversas misturas de produtos cimentícios. No âmbito desse projeto, no Núcleo Regional do Espírito Santo do Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/NRES, está sendo elaborado um mapa de disponibilidade de resíduos, com quantidades e características, para sua futura utilização. Este trabalho, iniciado em abril, consiste na caracterização de 22 tipos de resíduos amostrados.

2. OBJETIVOS

Caracterizar diversos tipos de resíduos do beneficiamento de rochas ornamentais, disponíveis em aterros industriais, serrarias e marmorarias, visando ao seu uso como fíler (*Ecofiller*) de concreto.

3. METODOLOGIA

A metodologia contemplou uma revisão de literatura e preparação de 22 amostras coletadas em aterros industriais da região Sul do Estado do Espírito Santo pela equipe do NRES. As amostras estão constituídas de resíduos de processamento de mármore, de granitos comerciais (materiais silicáticos diversos), de mistura de materiais silicáticos e carbonáticos e uma amostra de resíduo de polimento de quartzito. Nas 22 amostras coletadas, após adequada preparação, executou-se o ensaio de determinação da densidade real, por meio da picnometria, seguindo norma DNER-ME 093/94; foram realizadas as análises de granulometria a laser por meio do equipamento medidor de tamanho de partículas Mastersizer 2000, acessório MU da Malvern Instruments; foi determinada sua composição química, por meio de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X; e, após destorroamento e posterior peneiramento em peneira granulométrica de malha regular 106 μm , foram encaminhadas para a sede do CETEM para análise em Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV. **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

4.1. Caracterização dos Resíduos

4.1.1. Determinação da densidade real

Os resultados obtidos demonstram que a média das densidades das 22 amostras variou pouco. Os valores encontrados situam-se na faixa compreendida entre 2,6 – 2,8 g/cm^3 , à exceção do valor encontrado para a amostra de resíduo de polimento de um quartzito, que foi de 2,24 g/cm^3 , valor inferior ao esperado para um quartzito, mas explicável pela grande quantidade de resina utilizada em seu beneficiamento, já que é muito fraturado.

4.1.2. Determinação de tamanho de partículas (Malvern)

Os resultados obtidos demonstram que os resíduos são compostos por partículas finas em maior percentual. Dentre as 22 amostras coletadas, 3 são de resíduos provenientes do beneficiamento de rochas utilizando o fio diamantado. Essas amostras apresentam maior percentual de finos sendo que os resultados obtidos no ensaio demonstram valores acima de 90% passante na peneira de malha regular 0,075 mm. Outras 3 amostras, de origem carbonática, também apresentaram um percentual de finos acima de 90% passante na peneira de malha regular 0,075 mm. Ademais, observou-se que as 16 amostras restantes obtiveram um percentual de 80% passante na peneira de 0,075 mm. Dessa forma, tais resíduos são passíveis de serem enquadrados na aplicabilidade como fíler para concreto pois, de acordo com a granulometria encontrada nos resultados, todas as amostras obtiveram mais de 80% passante na peneira de malha 0,075 mm.

4.1.3. Espectrometria de fluorescência de raios – X

Os resultados do ensaio demonstraram que 4 amostras apresentaram valores acima de 70% em teor de óxido silício (SiO_2), esse percentual é característico de rochas de origem ácida (silicática).

Outras 3 amostras demonstraram ser de origem carbonática, com teores de óxido de cálcio (CaO) de aproximadamente 27%. As 14 amostras restantes, variaram o teor de óxido de silício (SiO_2) numa faixa de 56,4 % a 67,8% indicando que correspondem a resíduos de granitos comerciais com possível mistura de outras rochas silicáticas. Apenas uma amostra apresentou teores intermediários de 46% de SiO_2 e 12,4 % de CaO indicativos de mistura entre resíduos provenientes de rochas tanto de origem silicática quanto carbonáticas.

Quanto ao teor de óxido de alumínio (Al_2O_3) identificou-se que em 18 amostras o percentual é de aproximadamente 15%. Dessa forma, ao comparar ao teor comum de óxido de alumínio (Al_2O_3) presente em rochas graníticas, aproximadamente 14%, os valores encontram-se próximos do que se espera de resíduos provenientes do beneficiamento de rochas de origem granítica.

No que diz respeito aos teores de óxido férrico (Fe_2O_3) encontrados, observa-se que 10 amostras de resíduos apresentaram valores compreendidos entre 4% e 8 %. Uma amostra apresentou valores compreendidos entre 1% e 2% e as demais amostras apresentaram valores ínfimos inferiores a 1%.

4.1.4. Microscopia eletrônica de varredura – MEV

A análise por MEV visa observar a morfologia e arranjo das partículas de cada uma das 22 amostras. Sabe-se que o formato irregular é típico dos processos de corte e beneficiamento de rochas ornamentais. Devido ao curto período de este estudo (3 meses até hoje) ainda não foi realizada essa análise.

5. CONCLUSÕES

Os ensaios de caracterização tecnológica constituem-se em requisito fundamental para sua possível utilização. Verificou-se que os resíduos coletados, em sua totalidade, apresentam granulometria muito fina, com mais de 80% passante na peneira de 0,075 mm. Essa característica é vantajosa se comprovada sua compatibilidade química para o uso como adição a concretos, em especial ao autoadensável, pois permitiria seu uso *in natura*. A composição química dos resíduos coletados revelou uma alta presença de sílica (acima de 50%) em 18 amostras o que pode caracterizar o resíduo como de origem granítica. Deverá se verificar que essa sílica não é reativa, para poder adicionar o resíduo ao concreto, pois poderia formar um gel higroscópico ao reagir com os hidróxidos alcalinos da mistura que comprometeria a resistência do concreto endurecido. Esse ensaio será realizado na ABCP. Quanto ao teor de ferro, também deverá ser também estudado seu potencial de oxidação na mistura de concreto. Embora os resíduos sejam provenientes de diversos materiais e de diferentes formas de processamento, suas características, quanto ao seu uso no concreto, são semelhantes (com exceção dos resíduos do beneficiamento de mármore) o que permitiria, se demonstrada a não reatividade sua utilização direta, sem necessidade de classificação prévia. O estudo está em andamento e ensaios no concreto com adição de resíduos em diferentes dosagens e o uso de aditivos ainda serão feitos pelo CETEM e a ABCP.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM/ES, especialmente a Leonardo Cattabriga e a Nuria Fernández Castro, minha orientadora; ao CNPq pelo apoio financeiro; e a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIROCHAS - Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. **Balço das Exportações, Importações, Produção e Consumo Interno Brasileiro de Rochas Ornamentais em 2014**. Informe 01/2015. São Paulo. 2015. Disponível em: <<http://www.abirochas.com.br>>. Acesso em: 15 Jun. 2017.
- ABIROCHAS –Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. **O setor brasileiro de rochas ornamentais**. Apresentação em reunião na APEX. Brasília, 2 de março, 2017.
- ARUNTAŞ, H.; GÜRÜ, M.; DAYI, M.; TEKIN, I. Utilization of waste marble dust as an additive in cement production. *Materials and Design*, v.31,p.4039–4042, 2010.
- CAMPOS, A. R. *et al.* Resíduos: tratamento e aplicações industriais. In: VIDAL, Francisco W. H.; CARVALHO, Hélio A. A.; CASTRO, Nuria F. (Ed.). **TECNOLOGIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS: Pesquisa, lavra e beneficiamento**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2014. 677p. ISBN: 987-85-8261-005-3
- CORINALDESI, V.; MORICONI, G.; NAIK, T. R. Characterization of marble powder for its use in mortar and concrete. *Construction and Building Materials*, v. 24, p. 113-117, 2010.
- DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. **Anuário Mineral Estadual do Espírito Santo 2016 Ano Base 2015**. Brasília, 2016.
- GOMES, P. C.; GETTU, R.; AGULLÓ, L.; TENÓRIO, J. J. L. Concreto auto-adensável aliado ao desenvolvimento sustentável do concreto. In: Congresso Brasileiro do Concreto – CBC, 45., Vitória, 2003. **Anais...** São Paulo: IBRACON, 2003.
- GONÇALVES, J. P. **Utilização do resíduo de corte de granito (RCG) como adição para a produção de concretos**. 2000. 135 p. Dissertação (Mestrado) em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (Brasil).
- JAMKAR, S. S.; RAO, C. B. K. Index of Aggregate Particle Shape and Texture of coarse aggregate as a parameter for concrete mix proportioning. *Cement and Concrete Research* v. 34, n. 11, p. 2021-2027, Nov. 2004.
- JOHN, V.M. **Reciclagem de Resíduos sólidos na Construção Civil: Contribuição à Metodologia de Pesquisa e Desenvolvimento (tese de livre docência)**. São Paulo: EPUSP. 102p. 2000.
- MENEZES, R. R.; FARIAS FILHO, J.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A., FERREIRA, H. C. Reciclagem de resíduos da construção civil para a produção de argamassas. *Cerâmica*, v. 55, p. 263-270, 2009.
- MORAES, K. A. M. **Otimização do uso de adições minerais para a produção de concreto auto-adensável**. 2010. 210 p. Tese (Doutorado) em Engenharia Civil, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife (Brasil).
- SOUZA, D. V.; VIDAL, F. W. H. ; CASTRO, N. F. Estudo comparativo da utilização de teares multilâmina e multifio no beneficiamento de granitos comerciais. In: IV Congresso Brasileiro de Rochas Ornamentais & VIII Simpósio de Rochas Ornamentais do Nordeste, 2013, Campina Grande. **Anais.....** Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013. v. 1. p. 96-104.
- TOPÇU, I.; BILIR, T.; UYGUNOĞLU, T. Effect of waste marble dust content as filler on properties of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, v 23, p.1947-1953, 2009.

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE DADOS DE INVENTÁRIOS DE CICLO DE VIDA DE ROCHAS ORNAMENTAIS (2011-2012 X 2015-2016) EVIDENCIANDO OS INSUMOS DA SERRAGEM E POLIMENTO

COMPARATIVE STUDY BETWEEN INVENTORIES OF LIFE CYCLE OF DIMENSION STONES (2011X2016)SHOWING THE INPUTS OF THE SAWING AND POLISHING

Silmara Faico Rocha

Aluna de Graduação de Engenharia de Minas, 9º período, Instituto Federal do Espírito Santo

Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: agosto de 2016 a julho de 2017
srocha@cetem.gov.br

Mônica Castoldi Borlini Gadioli

Orientadora, Engenheira Química, D.Sc.
mborlini@cetem.gov.br

RESUMO

Com a crescente conscientização sobre utilizar os recursos naturais de maneira a proteger o meio ambiente e causar o menor impacto possível para garantir que as futuras gerações também possam usufruir desses recursos, a Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) é uma ferramenta de gestão ambiental para avaliação dos aspectos ambientais e impactos associados ao ciclo de vida de um produto ou serviço, desde a aquisição de matéria-prima até a sua disposição final. Os resultados dessa avaliação podem ser utilizados para melhorias tecnológicas, ambientais e energéticas dos processos ou produtos visando diminuir ou eliminar o impacto causado. Devido à relevância do setor de rochas ornamentais no Brasil, que é um dos maiores exportadores de rocha bruta e beneficiada do mundo, foi elaborado com dados de 2011/2012 um estudo pioneiro de Inventário de Ciclo de Vida de Rochas Ornamentais (ICV), no qual foi realizado um levantamento de dados de materiais, energia, água, produtos e emissões desde a extração de blocos até o beneficiamento das chapas de rochas. Os passos seguidos para a realização do Inventário de Rochas estão descritos na metodologia brasileira para elaboração de inventários e nas normas NBR ISO 14040 e NBR ISO 14044. Considerando que houve mudanças tecnológicas, como crescimento da utilização de multifio na serragem, introdução de novos processos e insumos, há a necessidade da atualização do inventário com dados recentes para ser mais representativo da situação atual do setor. Esse trabalho tem por finalidade descrever as principais mudanças tecnológicas ocorridas e comparar dados de consumo dos principais insumos utilizados no beneficiamento de rochas ornamentais de 2015/2016 com os dados do Inventário de Rochas de 2011/2012 visando avaliar as variáveis que influenciaram nesses dados.

Palavras chave: energia elétrica, inventário de ciclo de vida, rochas ornamentais.

ABSTRACT

With the growing awareness about the use of natural resources to protect the environment and make the least possible impact to ensure that future generations can also benefit from these resources, Life Cycle Assessment (LCA) is an environmental management tool for assessment of the environmental aspects and impacts associated with the life cycle of a product or service, from the acquisition of raw material to its final disposal. The results of this evaluation can be used for technological, environmental and energetic improvements of the processes in order to reduce or eliminate the impact caused. Due to the importance of the dimension stones sector in Brazil, which is one of the largest exporters of raw and benefited rock in the world, it was compiled with data from 2011/2012 a pioneering study of the Life Cycle Inventory of Dimension Stones (LCI Stones), which was carried out a survey of data of materials, energy,

water, products and emissions from the extraction of blocks to the processing of the rock sheets. The steps followed for the realization of the Inventory of Rocks are described in the Brazilian methodology for the preparation of inventories and in the standards NBR ISO 14040 and NBR ISO 14044. Considering that there were technological changes, such as growth in the use of multiwire gang-saws in sawdust, introduction of new processes and inputs, there is a need to update the inventory with recent data to be more representative of the current situation of the sector. The objective of this work is to describe the main technological changes that have occurred and to compare data of consumption from the main inputs used in the ornamental stone processing of 2015/2016 with the data from the 2011/2012 inventory of rocks to evaluate the variables that influenced these data.

Keywords: electricity, life cycle inventory, dimension stones.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil na atualidade é o quarto maior exportador de rochas ornamentais do mundo e o terceiro maior exportador de granito. No ano de 2016, o país exportou 2,46 toneladas de rochas e teve um faturamento de US\$ 1.138,3 milhões, segundo dados da Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais (CHIODI FILHO, 2017). As rochas beneficiadas representaram 80,2% do total faturado em 2016. O país vendeu rochas para 120 países e o principal comprador foi os Estados Unidos. Novamente o estado do Espírito Santo foi o líder na produção e beneficiamento de rochas.

A Avaliação do Ciclo de Vida - ACV é uma ferramenta de gestão ambiental muito importante. É uma técnica para a avaliação dos aspectos ambientais e impactos potenciais inerentes ao ciclo de vida de um produto ou serviço, ou seja, desde a aquisição da matéria prima até sua disposição final, passando pela manufatura e uso (ABNT, 2009b). Visa inventariar as entradas (materiais, energia e água) e saídas (produtos e emissões) de um sistema de produto ao longo de seu ciclo de vida e consequentemente calcular potenciais impactos ambientais associados. Um estudo de ACV possui de acordo com a NBR ISO 14040 (ABNT, 2009a), quatro fases, sendo elas: a fase de definição do objetivo e escopo; fase de análise de inventário; fase de avaliação de impacto; fase de interpretação.

Neste contexto da sustentabilidade, o CETEM elaborou o inventário de ciclo de vida de rochas ornamentais - ICV-Rochas, cujo objeto do estudo foi o beneficiamento de rochas (sistema de produto) e o produto, a chapa polida. Os dados levantados nesse estudo são primários de 2011-2012. Esse estudo de ICV de rochas ornamentais realizado foi pioneiro no país, e todos os dados de entradas e saídas da cadeia produtiva foram coletados, desde a extração dos blocos até a produção de chapas polidas na saída de fábrica.

A cadeia produtiva de rochas ornamentais é dividida em dois processos principais, sendo eles a extração e o beneficiamento (serragem e polimento). Na extração, o bloco é extraído do maciço rochoso e posteriormente transportado e levado para a serragem, onde ocorre o desdobramento do bloco em chapas, por meio de teares multilâmina ou multifio. Já no polimento é realizado o acabamento das chapas por meio das politrizes, que confere fechamento dos poros da chapa e brilho ao material. As chapas podem ainda passar pelo levigamento, telagem e/ou resinagem, finalizando com o polimento.

De 2011 até o momento ocorreram mudanças tecnológicas na cadeia produtiva de rochas ornamentais. Em 2011 havia o predomínio da serragem dos blocos utilizando os teares multilâmina, correspondendo em torno de 80%. Hoje já se tem em torno de 50% de materiais serrados para cada tecnologia, multilâmina e multifio, com tendência aos teares multifio ganhar cada vez mais espaço.

No Brasil existem mais de 1500 teares em operação, cerca de 1200 estão no Estado do Espírito Santo, sendo aproximadamente 260 teares de fio diamantado e o restante de teares convencionais (FOLHA DE VITÓRIA, 2015). Blocos de certos materiais que antes demoravam cerca de 10 dias para serem serrados em teares multilâmina, com os teares multifio em cinco horas são

desdobrados. No polimento também houve melhorias, como a ampliação do uso das politrizes automáticas. Devido ao avanço tecnológico, faz-se necessário uma atualização no ICV de rochas ornamentais.

2. OBJETIVO

Realizar um estudo comparativo dos dados dos principais insumos utilizados no beneficiamento de rochas ornamentais, enfatizando a quantidade consumida para a produção do m² de chapa de granito, em 2015-2016 em relação a 2011-2012 em função das mudanças tecnológicas ocorridas.

3. METODOLOGIA

A metodologia para o levantamento de dados foi elaborada pelo CETEM de acordo com a Metodologia Padrão para Elaboração de Inventários do Ciclo de Vida da Indústria Brasileira (IBICT, 2009), e foram coletados os dados em campo utilizando os questionários elaborados. Foi realizado para esse trabalho um levantamento de dados em três empresas representativas do setor de rochas ornamentais visando a atualização dos dados do ICV-Rochas.

A atualização do ICV de rochas está sendo realizada de acordo com a metodologia brasileira de inventários (IBICT, 2009) e com as normas NBR ISO 14040 (ABNT, 2009a) e NBR ISO 14044 (ABNT, 2009b).

Primeiramente, foram realizadas reuniões com parceiros e associados do setor para definir as empresas que poderiam participar do estudo, fornecendo informações. Definidas as empresas, foi realizada uma visita inicial visando conhecer sua área industrial, processos, equipamentos, produção e onde foram explanados os dados que seriam necessários para o presente trabalho. Os questionários elaborados para o primeiro inventário ICV-Rochas foram revisados e atualizados. Também foi atualizado o panorama do setor de rochas ornamentais. Após essas etapas, foi realizada a coleta de dados em campo.

No beneficiamento foram levantados dados primários de entradas e saídas dos processos de serragem e polimento, como matéria-prima (rocha), energia, lâminas, granalha, cal, bentonita, fio diamantado, resina, endurente, abrasivos, produto (chapas serradas e polidas), etc. Dados primários são coletados diretamente no local de estudo, *in loco*, e não por terceiros e agregam a um estudo de inventário maior credibilidade e confiabilidade nos resultados.

As informações coletadas neste estudo são relativas aos anos de 2015 e 2016. Os dados de 2011/2012 já estão disponíveis no Inventário de Ciclo de Vida de Rochas validado em 2014. Com isso, foi realizada uma comparação entre os dados e a situação do setor em 2015/2016 em relação à 2011/2012.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Alguns materiais rochosos são menos resistentes que outros e necessitam de um reforço estrutural, para assim poder suportar os esforços mecânicos impostos durante o beneficiamento dos blocos de rochas ornamentais. Um processo muito utilizado é o envelopamento do bloco, no qual se utiliza de uma mistura de resina e endurente e manta de fibra de vidro para envolver o bloco. Esse processo é novo, por isso não existem dados sobre essa etapa no ICV-Rochas de 2011-2012. Essa nova etapa na produção possibilitou a inserção no mercado de materiais que antes não eram comercializados por serem extremamente frágeis. Os dados do consumo dos insumos do envelopamento não serão aqui citados, devido ainda estarem em fase de análise.

Como se pode notar não houve grandes variações no consumo da maioria dos insumos da serragem com tear multilâmina quando comparados os dados de 2015-2016 com os dados de 2011-2012 (Tabela 1). Na serragem por teares multilâmina é utilizada cal e/ou bentonita. O desvio padrão do consumo desses insumos é alto porque tem empresa que utiliza somente a cal, outra somente a bentonita e outra que utiliza ambos.

Pode-se notar desvio padrão alto no consumo de alguns insumos, como a eletricidade, que é explicado devido alguns materiais necessitarem de maior tempo para serem serrados e, portanto, um maior consumo energético, fato este relacionado à dureza da rocha e também a equipamentos e cenário diferente das empresas.

Tabela 1: Consumo dos insumos por m² de chapa produzida na serragem por tearesmultilâmina

Ano	Insumos				
	Eletricidade (kWh/ m ²)	Lâmina (kg/m ²)	Granalha (kg/m ²)	Bentonita (kg/m ²)	Cal (kg/m ²)
2011-2012	7,79±4,00	0,61±0,08	1,11±0,29	0,26±0,25	0,55±0,25
2015-2016	7,42±2,43	0,57±0,05	1,08±0,36	0,39±0,18	0,31±0,27

A Tabela 2 mostra o consumo dos insumos na serragem por teares multifio. Pode ser observado um valor alto para o desvio padrão nos dados de 2015-2016 para eletricidade. Esse fato é explicado pelos mesmos motivos que na serragem por multilâmina.

No entanto, se comparar o gasto energético atual (2015-2016) com o tear multilâmina, o tear multifio apresenta um consumo energético por m² de chapa produzida de aproximadamente 23,7% menor. Além disso, em um mesmo período de trabalho, o multifio possui uma produção muito maior. Pode-se notar pela quantidade de teares multifio em operação (em torno de 260), que mesmo sendo em menor quantidade, eles produzem cerca de 50% do material serrado no país. A tendência é que a substituição de tecnologia de serragem que vem acontecendo se torne cada vez mais expressiva e que a maior parte da produção de chapas seja por serragem dos blocos utilizando teares multifio em um futuro próximo. Já em relação ao consumo de fio diamantado, praticamente não houve mudanças no consumo do fio por m² de rocha produzida.

Tabela 2: Consumo dos insumos por m² de chapa produzida na serragem por tearesmultifio.

Ano	Insumos	
	Eletricidade (kWh/m ²)	Fio Diamantado (kg/m ²)
2011-2012	4,00±0,001	0,015±0,010
2015-2016	5,66±2,32	0,014±0,010

Os dados atuais da resinagem mostram que houve um aumento no consumo de resina, que está ligada diretamente ao tipo de material resinado (Tabela 3). Certos tipos de materiais, como os exóticos, apresentam um consumo elevado de resina, devido ao fato de que a resina encobre imperfeições presentes na rocha. Não houve mudanças no consumo dos abrasivos diamantados resinoides por m² de chapa polida em relação aos dados atuais.

Tabela 3: Consumo dos insumos por m² de chapa produzida no polimento e resinagem.

Ano	Insumos			
	Eletricidade (kWh/m ²)	Abrasivo Resinoide (kg/m ²)	Abrasivo Diamantado Metálico (kg/m ²)	Resina (kg/m ²)
2011-2012	3,45±1,72	0,005±0,003	0,003±0,002	0,08±0,05
2015-2016	2,81±2,07	0,005±0,006	0,001±0,001	0,23±0,14

Ressalta-se que na modelagem do sistema são utilizados os dados individuais das empresas.

Por meio desse trabalho, foi possível detectar algumas dificuldades no levantamento de dados, como o controle de consumo de alguns insumos, principalmente água e energia.

5. CONCLUSÕES

A atualização dos dados do inventário está em andamento, mas, pode-se notar que não houve grandes mudanças de consumo por m² para a maioria dos insumos comparados.

Quando se compara o tear multilâmina com o multifio, o segundo possui um menor gasto de eletricidade por m² de chapa produzida, além de ser capaz de produzir em um mesmo período de tempo uma quantidade muito maior de material desdobrado. A introdução da etapa de envelopamento dos blocos possibilita mais segurança no beneficiamento de materiais frágeis. Mas, por outro lado, os resíduos da serragem de materiais que foram antes envelopados podem conter substâncias provenientes dos insumos utilizados, inserindo assim, novos elementos/compostos nesse resíduo.

No processo de resinagem de chapas ocorreu um aumento do consumo de resina, devido certos tipos de rochas necessitam ser resinados mais de uma vez antes do polimento final e a resina também é utilizada para preenchimento de imperfeições de alguns tipos de rochas. Os dados de água estão sendo levantados, por isso não estão descritos nesse trabalho.

O estudo de inventário de ciclo de vida de rochas ornamentais pode colaborar para a competitividade ambiental da indústria brasileira de rochas ornamentais visando ao mercado externo, subsídio para declaração ambiental de produto, certificação *Leadership in Energy and Environmental Design – LEED* e as informações geradas poderão orientar importantes decisões para o aprimoramento tecnológico, econômico, energético e ambiental do setor de rochas.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, à equipe do Núcleo Regional do CETEM/ES. Agradeço aos meus pais Silvério Martins da Rocha e Maria Aparecida Faico Rocha por sempre me apoiarem, a minha orientadora D.Sc. Mônica Castoldi Borlini Gadioli pela oportunidade de trabalhar com ACV e as empresas que forneceram os dados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida – Princípios e estrutura.** 21 p. (Norma ABNT NBR ISO 14040). 2009a.
- ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida – Requisitos e orientações.** 46 p. (Norma ABNT NBR ISO 14044). 2009b.
- CHIODI FILHO, C. **Balanço das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais em 2017.** São Paulo: ABIROCHAS, 2017. 13 p. (Informe n.01/2017).
- FOLHA DE VITÓRIA. Vitória. Publicação Online, 2015. Disponível em: <<http://www.folhavoria.com.br/economia/noticia/2015/01/brasil-quer-ser-lider-no-mercado-mundial-de-rochas-estado-representa-50-da-producao.html>> Acesso em 17 de abr. 2017.
- IBICT-INSTITUTO BRASILEIRO DE INFORMAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA. **Metodologia Padrão para a Elaboração de Inventários de Ciclo de Vida da Indústria Brasileira. Documento consolidado.** Brasília: IBICT, 2009. 228 pp.

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS Ca^{2+} NA FLOTAÇÃO DE CALCITA DO MINÉRIO DE SANTA QUITÉRIA COM USO DE CO_2

EVALUATION OF EFFECT OF CONCENTRATION OF Ca^{2+} IONS ON CALCITE FLOTATION OF SANTA QUITERIA'S ORE WITH CO_2

Suzanne Marques Freire de Mello

Aluna de Graduação do 3º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Período PIBIC/CETEM: fevereiro a julho de 2017

smmello@cetem.gov.br

Elves Matiolo

Orientador, Engenheiro de Minas, D.Sc.

ematiolo@cetem.gov.br

Amanda Soares de Freitas

Co-orientadora, Engenheira de Minas

asfreitas@cetem.gov.br

RESUMO

O processo de flotação mais comum para o beneficiamento de minérios de fosfato que contém carbonatos como ganga faz uso de ácidos fortes, tradicionalmente H_2SO_4 e H_3PO_4 , que atuam como depressores de apatita e como reguladores de pH. Neste processo, os minerais de carbonato são flotados de forma seletiva da apatita e concentrados na fase espuma. Apesar desta rota ser efetiva sob o ponto de vista da eficácia na separação entre os minerais por flotação, o uso em grandes quantidades (≈ 10 kg/t de minério alimentada) de ácidos inorgânicos fortes leva ao acúmulo de íons, impactando na qualidade da água de recirculação e sendo nocivo ao meio ambiente no caso de necessidade de descarte. Íons dissolvidos tais como Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , $\text{P}_2\text{O}_4^{2-}$, podem adsorver nas partículas e/ou sofrer várias reações em solução, bem como interações com coletores e depressores alterando suas propriedades podendo prejudicar a flotação. O CETEM vem desenvolvendo um processo de flotação para separação entre carbonatos e apatitas baseado na injeção de gás carbônico no sistema de geração de bolhas na célula de flotação em substituição à aplicação de ácidos inorgânicos fortes. O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da adição de íons Ca^{2+} na água de processo através de testes variando a concentração de íons Ca^{2+} entre 6mg/L a 670 mg/L. Os resultados indicam que ocorre uma redução na seletividade do processo para concentração de Ca^{2+} superior a 95 mg/L, visto que, é identificado uma tendência no aumento da flotação da apatita, evidenciada pelo aumento do teor de P_2O_5 na fração flotada e uma diminuição nos valores de RCP. O processo de flotação aplicando CO_2 apresenta menor impacto no acúmulo de íons na água, em comparação ao processo com uso de ácidos fortes, visto que não é necessária a adição do íon PO_4^{2-} como depressor de apatita.

Palavras chave: calcita, água de processo, íons.

ABSTRACT

The flotation process widely used to processing phosphate ore containing carbonated gangue utilize strong acids such as H_2SO_4 and H_3PO_4 which act as depressants of apatite and as regulators of pH. In this process, the ores of carbonates are selectively float of apatite and are concentrated on foam phase. Although this process be effective on minerals separation by flotation, used of large quantities (≈ 10 kg/t of ore alimented) of strong inorganic acids leads to the high accumulation of ions on process water, impacting the quality of recirculated water and being harmful to the environment in case of need to discard. Ions dissolved like Ca^{2+} , Mg^{2+} , F^- , $\text{P}_2\text{O}_4^{2-}$, can adsorves on particles and/or which undergoes various chemical reactions solution, as well as interactions with collectors and depressors, changing their properties, thus damaging the flotation. CETEM has been developing a flotation process for the separation of carbonates minerals and apatite based on injection of carbon dioxide gas on bubbles generation system in flotation cell instead of inorganic strong acids. The objective that study was to evaluate the effect of addition of Ca^{2+} ions in process water through test varying the concentration of Ca^{2+} ions between 6mg/L and 670 mg/L. The results indicated a reduction of selectivity in the process for the concentrations of Ca^{2+} higher than 95 mg/L, since indicated a trend in the increase of flotation of apatite, evidenced by the increase of content of P_2O_5 in floated fraction and a decrease in the values of RCP. The flotation process applying CO_2 presents smallest impact on the accumulation of ions in the water, in comparison with the process using strong acids, since it does not require the addition of ion $\text{P}_2\text{O}_4^{2-}$ as depressant of apatite.

Keywords: calcite, process water, íons.

1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso estratégico para a indústria mineral, visto que pode inviabilizar um projeto minerário. Devido sua escassez e a regulamentação rigorosa para descarte, a reutilização da água passa a ser obrigatória nas plantas de beneficiamento de minérios. Entretanto, a reutilização da água no processo de flotação pode causar efeitos negativos, alterando a química do sistema devido aos compostos de caráter orgânico e inorgânico dissolvidos no meio (LIU *et al.*, 2013; RAO *et al.*, 1988)

O minério fosfático de Santa Quitéria é de origem metamórfica e tem como principais minerais a apatita, quartzo e calcita. O processo de flotação para concentração da apatita foi desenvolvido na década de 1980 pelo Centro de Tecnologia Nuclear (CDTN). O conceito é baseado na flotação *bulk* da calcita e da apatita dos demais minerais (especialmente silicatos) utilizando-se amido de milho gelatinizado e silicato de sódio como depressores e ácido graxo saponificado como coletor em pH alcalino. Posteriormente a flotação *bulk* é realizada outra etapa de flotação utilizando H_3PO_4 como depressor de apatita (AQUINO e FURTADO, 1985). A necessidade da aplicação de H_3PO_4 em elevadas dosagens (em geral acima de 15 kg/t alimentada) culmina em elevado acúmulo de íons na água residual e estudos recentes em escala piloto indicam a impossibilidade de recirculação da água de processo. MATIOLO *et al.*, (2015) apresentam resultados preliminares de um processo alternativo de flotação para separação entre carbonatos e apatitas baseado na injeção de gás carbônico no sistema de geração de bolhas na célula de flotação em substituição à aplicação de ácidos inorgânicos fortes.

Alguns estudos destacam o efeito dos íons no processo na seletividade do processo de flotação de apatita, principalmente dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} (AQUINO, 1985; SANTOS *et al.*, 2010; GUIMARÃES e PERES, 1999). Contudo, não são encontrados na literatura estudos direcionados a avaliar a concentração dos íons na flotação de calcita utilizando CO_2 .

2. OBJETIVOS

Avaliar o efeito da variação da concentração dos íons Ca^{2+} sobre a eficiência de separação entre a calcita e a apatita utilizando-se do processo de flotação via injeção de CO_2 no mecanismo de geração de bolhas da máquina de flotação e ácido graxo de coco como coletor.

3. METODOLOGIA

3.1. Minério

Foi utilizada uma amostra de minério da jazida Santa Quitéria. O processo de beneficiamento é composto pelas etapas de britagem, moagem, peneiramento e separação em fração fina ($< 106 \mu m > 15 \mu m$) e grossa ($> 106 \mu m$). Para o estudo realizado foi utilizada amostra do fluxo de grossos com P_{80} de $106 \mu m$, composta por 20% de P_2O_5 , 48% de CaO, 7,3% de SiO_2 . Os principais minerais são: 50,7% de apatita, 38,2% de calcita, 5,9% de quartzo e 5,2% de outros minerais.

3.2. Ensaio de flotação

Para avaliar o efeito da adição de íons Ca^{2+} sobre a flotação de calcita foram realizados ensaios de flotação de calcita em escala de bancada, em uma célula de flotação tipo *Denver*, modelo D12 com massa de minério de 500 gramas. Foram preparadas soluções de água com diferentes concentrações de íons Ca^{2+} através da solubilização de $Ca(OH)_2$. Para o primeiro ensaio foi utilizado a água da torneira da rede de abastecimento do CETEM que analisou 6 mg/L de Ca^{2+} . Para os testes subsequentes foi utilizado água com concentrações de íons Ca^{2+} de 95 mg/L, 246 mg/L, 419 mg/L e 670 mg/L.

A polpa foi condicionada com o coletor ácido graxo de coco (Liacid 1218) saponificado na dosagem de 500 g/t por um tempo de 3 minutos (pH natural, 8) a uma rotação de 800 rpm com porcentagem de sólidos de 50%. Após o ajuste da porcentagem de sólidos para 35%, foi injetado CO_2 (vazão entre 2 L/min e 3 L/min) que serviu tanto para geração de bolhas quanto para o ajuste do pH da polpa na flotação, que em equilíbrio estabiliza ao redor de 5,8.

Foi realizada uma etapa *rougher* (até exaustão da espuma) e com a fração flotada foi realizada uma etapa *cleaner* (também até a exaustão da espuma), cuja fração flotada correspondeu ao concentrado final de calcita. Os concentrados e os rejeitos de cada ensaio foram filtrados, secos, pesados e enviados para análise química (FRX). A água residual de cada ensaio foi enviada para análise da concentração de íons. A Figura 1 apresenta o esquema realizado em cada ensaio.

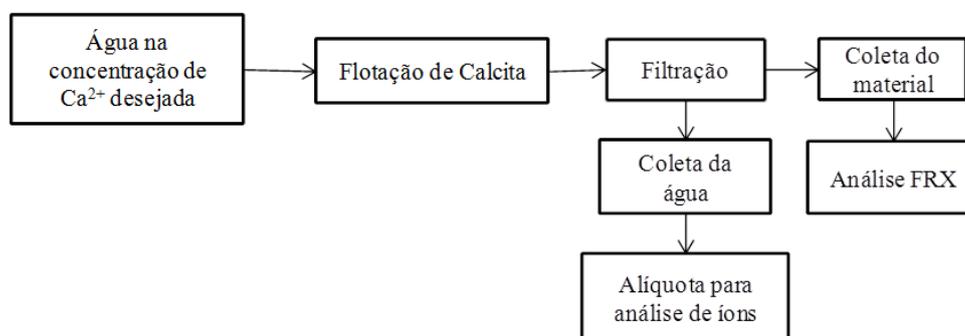


Figura 1: Fluxograma ilustrando os ensaios realizados com adição de íons Ca^{2+} na água de processo para cada concentração desejada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 1 apresenta o efeito da concentração dos íons sobre o teor e recuperação de P_2O_5 e CaO no flutuado e afundado da flotação de calcita. Na fração afundada, o teor P_2O_5 diminuiu de 25% na concentração de 6 mg/L de íons Ca^{2+} para 22%, na concentração de 670 mg/L de íon Ca^{2+} . Foi observado também um aumento no RCP neste fluxo, variando de 1,9 para 2,2 no mesmo intervalo de concentrações, indicando que o aumento da concentração de íons Ca^{2+} na água de processo afeta a recuperação de calcita. No concentrado de calcita, foi observado que há uma elevação no teor de P_2O_5 com o aumento da concentração de Ca^{2+} , de 6,9% até 10,2% no primeiro e no último teste, respectivamente, e uma diminuição do RCP, de 7,6, no teste com menor concentração de Ca^{2+} para 5,1 no teste com maior concentração de Ca^{2+} . Tais resultados mostram que há um aumento flotação de apatita para concentrações de Ca^{2+} maiores do que 95 mg/L e elevação no teor de P_2O_5 no concentrado de calcita justificando a redução de RCP.

Tabela 1: Efeito da variação na concentração dos íons sobre o teor e recuperação de P_2O_5 e CaO no concentrado e rejeito da flotação de calcita.

Concentração (mg/L)				Flutuado			Afundado			
Ca^{2+}	Mg^{2+}	PO_4^{3-}	F ⁻	Massa (%)	Teor (%)		RCP	Teor (%)		RCP
					P_2O_5	CaO	P_2O_5	CaO		
6	0,9	0,3	0,6	27,0	6,9	52,2	7,6	25,0	46,8	1,9
95	0,1	0,1	0,6	27,3	6,6	52,2	7,9	25,8	45,5	1,8
246	<0,1	<0,1	0,6	27,3	9,3	52,1	5,6	24,1	46,2	1,9
419	<0,1	<0,1	0,7	21,5	9,9	52,2	5,3	22,3	47,1	2,1
670	<0,1	<0,1	0,8	23,3	10,2	52,5	5,1	22,0	47,3	2,2

A Figura 2 representa a perda de P_2O_5 em função do aumento da concentração de íons Ca^{2+} . Foi observado que o percentual de perda variou de 9,2 para a concentração de 6 mg/L de íons Ca^{2+} , a 12,3 para concentração de 670 mg/L de íons Ca^{2+} . Para concentrações maiores do que 95 mg/L a perda de P_2O_5 aumenta consideravelmente em comparação às demais concentrações de Ca^{2+} .

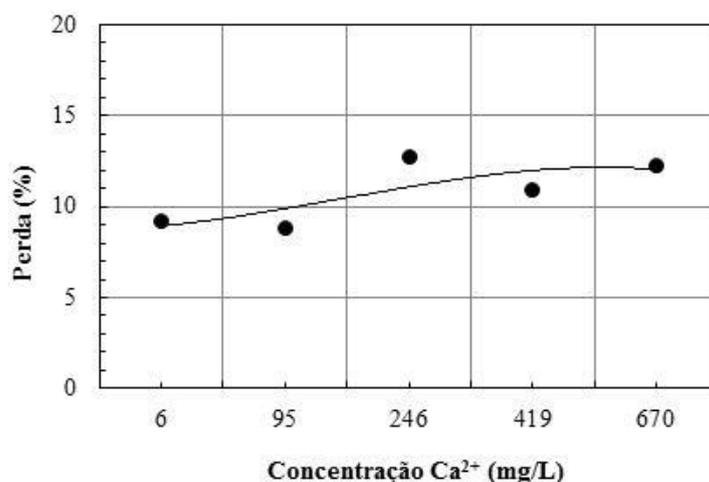


Figura 2: Efeito da variação da concentração de íons Ca^{2+} sobre a perda de P_2O_5 no concentrado de calcita.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos provaram que o acúmulo de íons Ca^{2+} reduz a seletividade do processo de flotação de calcita com uso de gás carbônico como regulador de pH e para geração de bolhas, e ácido graxo como coletor. Para concentrações de íons Ca^{2+} superiores a 95 mg/L há aumento na perda de P_2O_5 na ordem de 30%. Na fração afundada ocorre a diminuição do teor de P_2O_5 a partir de concentrações superiores a 95 mg/L. Além disso, é possível concluir que o processo de flotação que utiliza CO_2 é uma alternativa de processo viável para separação de calcita e apatita tendo em vista que causa menos impacto na água residual de processo uma vez que não é necessário a adição de íons PO_4^{2-} como depressores de apatita como é o caso dos processos baseados na adição de ácidos inorgânicos fortes.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, digno de toda honra e glória. Agradeço ao CNPq, pela bolsa de iniciação científica, ao CETEM pela infraestrutura, às Indústrias Nucleares do Brasil (INB) e à Yara-Galvani pela doação da amostra, ao meu orientador Elves Matiolo e à minha co-orientadora Amanda Soares por toda paciência, apoio e dedicação no ensino, e ao colega de trabalho Guilherme Moreira pelo suporte na execução deste.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AQUINO, J.A.; FURTADO, J.R.V. Flotação Reversa Aplicada ao Minério Fósforo-uranífero de Itaitaia- CE. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS, 1985, Natal - RN. **Proceedings do XI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**. Brasil: Natal, 1985.
- AQUINO, J.A. 1985. Influência de alguns íons sobre a flotação de apatita do minério de Itaitaia. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS, 1985, Natal. **Proceedings do XL Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**. Brasil: Natal, 1985.
- GUIMARÃES R.C, PERES A.E.C. Interfering Ions in the Flotation of a Phosphate Ore in a Batch Column. **Minerals Engineering**, p. 757-768, 1999.

- LIU, W., MORAN, C. J., VINK, S. A review of the effect of water quality on flotation. **Minerals Engineering**, v. 53, p. 91-100, 2013.
- MATIOLO E., GONZAGA L.M., GUEDES A. L. Flotação reversa com o uso de gás carbônico aplicada ao minério fósforo-uranífero de Santa Quitéria. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS, 2015, Poços de Caldas. **Proceedings do XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**. Brasil: Poços de Caldas, 2015.
- RAO S. R., FINCH J. A. A review of water re-use in flotation. **Minerals Engineering**, v. 2, n° 1, p. 65-85, 1988.
- SANTOS M. A., SANTANA R. C., CAPPONI F., ATAIDE C. H., BARROZO M. A. S. Effect of ionic species on the performance of apatite flotation. **Separation and Purification Technology**, v.76, p.15-20, 2010.

CARACTERIZAÇÃO DA ROCHA FONOLITO PARA APLICAÇÃO NA AGRICULTURA

CHARACTERIZATION OF THE FONOLITO ROCK FOR APPLICATION IN AGRICULTURE

Tainara Cristina de Assis

Aluno de Graduação de Licenciatura em Química 3º período, Universidade UFRJ
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: Dezembro de 2016 a julho de 2017
tcassis@cetem.gov.br

Adão Benvindo da Luz

Orientador, Engenheiro de Minas, D.Sc.
adaobluz@cetem.gov.br

Adriana de Aquino Soeiro Felix

Coorientadora, Química Industrial, D.Sc.
adriana.soeiro@ifrj.edu.br

Fernanda Arruda Nogueira Gomes da Silva

Coorientadora, Licenciada em Química, D.Sc.
fnogueira@iq.ufrj.br

RESUMO

O potássio é um dos principais nutrientes necessários para a agricultura. No entanto, a baixa produção interna encarece muito a produção alimentícia por causa dos grandes índices de importação. Visando baratear a produção agrícola, rochas com alto teor de potássio estão sendo usadas como fertilizantes alternativos. Dentre essas rochas, pode-se citar o fonolito, que possui cerca de 73000 ppm de K_2O em sua composição, devido a presença dos minerais nefelina, ortoclásio e microclínio, que possuem K em suas redes cristalinas. Dos 73000 ppm, apenas 6000 ppm são solúveis. Dessa forma, visando aumentar esse teor, ensaios de calcinação a 500°C por 30 e 60 minutos com adição de CaO, foram realizados. No entanto, após análise dos resultados, foi possível notar que as amostras que passaram por esse tratamento, apresentaram uma queda na quantidade de potássio solúvel. Essa diminuição de solubilidade é explicada pela formação de novas fases cristalinas, tais como, sanidina, que é estável e que possui K na sua composição. A formação dessas fases, após o período de calcinação, é confirmada ao analisarmos os DRX e IV das amostras que passaram por tratamento térmico.

Palavras chaves: Fonolito, calcinação, solubilidade.

ABSTRACT

Potassium is one of the main nutrients needed for agriculture. However, the low Brazilian production increases the cost of food production due to the importations. Aiming to decrease the costs of production studies with rocks containing high amount of potassium has been developed. One of the analyzed rocks is the phonolite that contains about 73000 ppm of K_2O in its composition, because of the presence of minerals nepheline, orthoclase and microcline that have K in their crystalline networks. Considering the 73000 ppm of K_2O , only 6000 ppm are soluble. So, aiming to increase the amount of potassium soluble, calcination tests at 500 ° C for 30 and 60 minutes with the addition of CaO were developed. However, analyzing the results, it was possible to note that in the samples heated, the degree of potassium soluble decreased. It can be explained by the formation of new crystalline phases, as, sanidine, that is stable and contains K in its composition. The formation of these phases, after calcination, is confirmed by the analyses of XRD and IR.

Keywords: Phonolite, calcination, solubility.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil possui um grande potencial agrícola, o que o torna um dos maiores e mais importantes produtores nessa área no mundo. Esse grande potencial relaciona-se intimamente a composição dos solos brasileiros, que tem baixo teor de nutrientes e elevada acidez resultando em um extensivo uso de fertilizantes que levam a um encarecimento na produção. Por isso, o desenvolvimento de fertilizantes alternativos utilizando rochas como fonte de nutriente é de grande importância, principalmente aquelas que são fonte de potássio, por esse ser um macronutriente essencial para o crescimento das plantas. As principais funções do potássio relacionam-se a ativação de vários sistemas enzimáticos, regulação osmótica e síntese de proteínas e carboidratos, tornando-o importante em culturas de cana-de-açúcar, batata, beterraba e frutas.

A mina de Taquari Vassouras, em Sergipe, produz cerca de 400 mil toneladas de KCl anualmente, o que representa apenas 10% da quantidade necessária para culturas agrícolas, tornando necessária a importação em larga escala, o que encarece a produção alimentícia. Baseando-se nesse cenário o desenvolvimento de fertilizantes resultantes do tratamento térmico de rochas potássicas é crucial para o barateamento da produção agrícola.

O fonolito proveniente do Planalto de Poços de Calda, MG é uma rocha de origem vulcânica que possui na sua composição química cerca de 9% de K_2O . Essa ocorrência se deve a presença de feldspato potássico na sua composição mineralógica.

2. OBJETIVOS

Por meio de ensaios térmicos e adição de material fundente aumentar a solubilidade do potássio presente na rocha para que essa possa ser utilizada na agricultura como um fertilizante alternativo.

3. METODOLOGIA

Os procedimentos utilizados neste trabalho para modificar a estrutura da rocha fonolito, com o objetivo de torná-la propícia a aplicação na agroindústria, englobam processos de amostragem, preparação e caracterização tecnológica, ensaios de calcinação da rocha com e sem a adição de fundente e ensaios de extração em solução ácida.

No processo de amostragem, a rocha *in natura* foi fragmentada, quarteada e cominuída. Em seguida o material foi homogeneizado em pilha prismática de onde retiraremos alíquotas de 20Kg e a partir dessas alíquotas fez-se uma nova pilha de homogeneização da qual retirou-se novas alíquotas, agora de 1Kg, com as quais foram realizados os ensaios desse trabalho.

Nos ensaios de calcinação, os parâmetros avaliados foram a temperatura e tempo de calcinação, além da adição de material fundente. A calcinação ocorreu em nos períodos de trinta e sessenta minutos na temperatura de 500°C. Nessa etapa do trabalho, adicionou-se 10% de CaO, que foi aplicado para aumentar a solubilidade das fases nas quais o potássio está inserido. Após o período de calcinação, a amostra foi submetida a um choque térmico por contato direto com água em temperatura ambiente, para que o resfriamento lento não favorecesse a formação de ligações em que o potássio pudesse estar inserido. O potássio extraído foi determinado utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica com chama e/ou espectrometria de emissão atômica por chama.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a caracterização tecnológica do fonolito, algumas técnicas foram utilizadas. A primeira delas foi a fluorescência de raios X (FRX), utilizada para determinar a composição elementar da rocha. De acordo com os resultados foi possível perceber que a rocha é composta por 52,9% de SiO_2 ; 22,4% de Al_2O_3 ; 7,3% de K_2O ; 4,8% de Fe_2O_3 ; 1,5% de CaO e 0,16% de MgO.

Para avaliar a composição mineralógica da amostra, a técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada. Analisando os resultados foi possível perceber que a rocha é composta pelos seguintes minerais: ortoclásio ($KAlSi_3O_8$); andesina $(Na,Ca)(Si,Al)_4O_8$; andalusita (Al_2SiO_5); nefelina $((Na,K)AlSiO_4)$; microclínio ($KAlSi_3O_8$) e sodalita $(Na_4Al_3Si_3O_{12}Cl)$. A ocorrência desses minerais confirmam os resultados quantitativos para silício e alumínio obtidos por FRX, uma vez que os minerais são compostos basicamente por silício e alumínio. Os minerais microclínio, nefelina e ortoclásio confirmam os resultados obtidos para o potássio.

Foi determinado por meio de ensaios de extração que de todo o potássio presente na rocha, apenas 6000 ppm são solúveis. Dessa forma, para aumentar a solubilidade desse nutriente, foram realizados ensaios de calcinação com adição de óxido de cálcio. Após a calcinação durante trinta e sessenta minutos, a $500^\circ C$, ensaios de extração por um período de 96 h em solução de ácido cítrico 0,1 mol/L, obteve-se 42,15 e 749,0 ppm de potássio solúvel na amostra calcinada por trinta e sessenta minutos, respectivamente. Essa diminuição da solubilidade de potássio pode ser explicada pelo aparecimento de novas fases cristalinas compostas por íons potássio, caracterizadas pelos resultados de DRX das amostras calcinadas que são apresentadas na Figura 1.

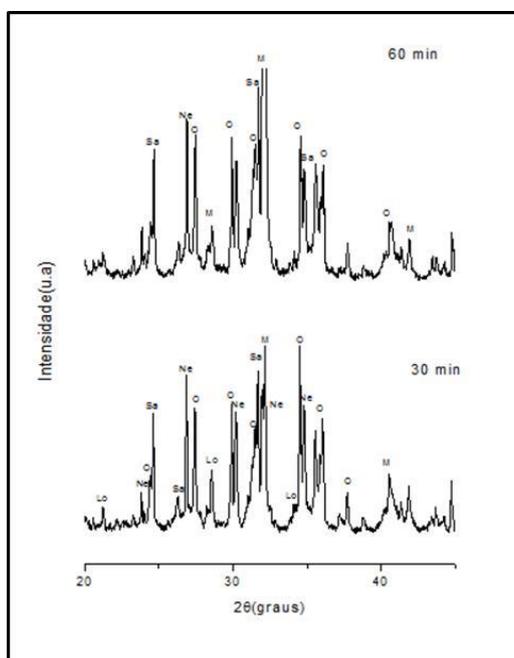


Figura 1: Difratogramas de Raios X obtidos para as amostras de fonolito calcinadas a $500^\circ C$ por 30 e 60 minutos, onde M = microclínio; Ne= nefelina; O= ortoclásio; Sa= sanidina e Lo= lupizita.

Analisando os resultados da Figura 1, pode-se notar que a amostra calcinada por 30 minutos apresentou bandas características similares as da amostra *in natura*, tais como, ortoclásio, nefelina e microclínio. Além disso, observou-se um aumento na quantidade de picos característicos do mineral nefelina e o surgimento de picos característicos do mineral sanidina (KSi_3AlO_8). No entanto, a intensidade relativa dos picos referentes a esses minerais diminuiu de forma considerável. A amostra calcinada por 60 minutos também apresentou picos similares as da amostra *in natura*, tais como, ortoclásio, nefelina e microclínio, além do surgimento de picos relativos a sanidina. A intensidade relativa a esses picos também diminuiu. Essas observações podem ser relacionadas a diminuição na solubilidade do nutriente já que a diminuição na intensidade relativa dos picos referentes aos minerais potássicos mostram que no momento da calcinação houve um desarranjo na estrutura desses minerais e uma parte dos elementos que compunham esses minerais se rearranjaram em novas fases tão estáveis quanto as iniciais. Além disso, é provável que a outra parte dos elementos tenha sido absorvida por uma fase de baixa solubilidade como, por exemplo, uma fase vítrea.

A análise dos espectros de infravermelho das amostras calcinadas por 30 e 60 minutos são apresentadas na Figura 2. A ocorrência desses eventos pode ser confirmada pela análise dos espectros. Dentre os eventos observados nos espectros o mais importante é a ocorrência de bandas próximas a 1100 cm^{-1} . Essa banda é característica de materiais vítreos com alto teor de sílica. Dessa forma, pode-se confirmar a ocorrência de uma fase vítrea de baixa solubilidade nas amostras calcinadas. Essa fase vítrea, de baixa solubilidade, que contem os íons potássio, associada às novas fases cristalinas de potássio de alta estabilidade confirmam os eventos caracterizados pelos difratogramas da Figura 1.

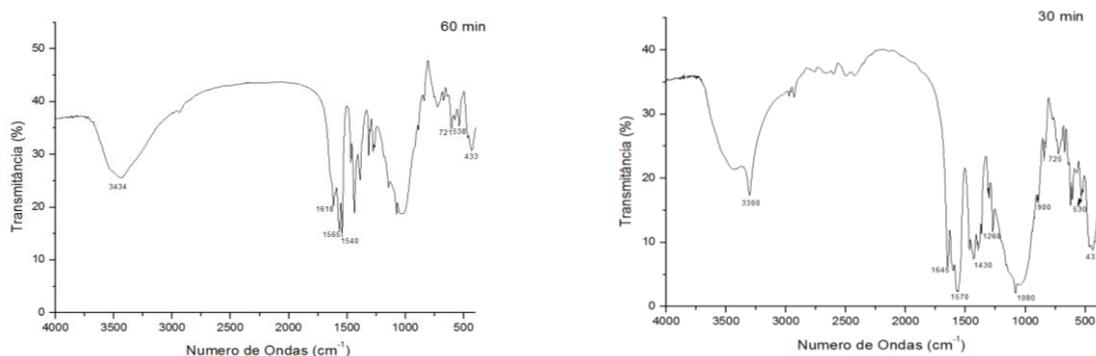


Figura 2: Espectros obtidos no infravermelho para as amostras de fonolito calcinadas a 500°C por 30 e 60 minutos.

5. CONCLUSÕES

Foi possível concluir que o tratamento térmico do fonolito com adição de CaO não foi eficiente para aumentar a solubilidade do potássio. A diminuição na solubilidade do potássio ocorreu devido a formação de fase vítrea associada a formação fases cristalinas de alta estabilidade.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro, ao CETEM e ao IQ-UFRJ pela infraestrutura para o desenvolvimento deste trabalho aos orientadores e aos companheiros de projeto.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- TEIXEIRA, A. M. S.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E.; SAMPAIO, J. A. **Estudo do Comportamento Térmico da Rocha Fonolito**. Holos, 2015.
- TEIXEIRA, A. M. S.; GARRIDO, F. M. S.; MEDEIROS, M. E.; SAMPAIO, J. A. **Avaliação da Rocha Fonolito como Fertilizante Alternativo de Potássio**. Holos, 2012.

ESTUDO COMPUTACIONAL DA INTERAÇÃO ENTRE O ELEMENTO DE TERRA RARALANTÂNIO E OS EXTRATANTES DEHPA E P507

COMPUTATIONAL STUDY OF THE INTERACTION BETWEEN LANTHANUM RARE EARTH ELEMENT AND DEHPA AND P507 EXTRACTANTS

Thayane Prado Wandermurem

Aluna de Graduação de Engenharia Química, 3º período, Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ

Período PIBIC/CETEM: maio de 2016 a julho de 2017

tprado@cetem.gov.br

Fernanda Barbosa Da Silva

Orientadora, Química Industrial, D.Sc.

fbarbosa@cetem.gov.br

RESUMO

Os elementos terras raras (ETR's) são extremamente importantes na área dos materiais avançados e sua aplicação na indústria aumenta a cada ano. Devido a esta demanda, a separação e purificação destes elementos ganharam relevância considerável nas últimas décadas. Compostos funcionalizados por grupamentos que aumentam a hidrofobicidade da molécula ligante, como hidrocarbonetos de cadeia longa, lineares ou ramificados, têm sido aplicados. O uso dos ligantes DEHPA (ácido di(2-etilhexil) fosfórico) e P507 (2-etil-hexil fosfônico éster mono-2-etilhexil) têm contribuído para a extração de metais de terras raras leves. Resultados experimentais indicam que a eficiência de extração de lantânio com o extratante DEHPA é superior ao P507. Entretanto, os fatores responsáveis pela maior interação La-DEHPA permanecem ainda em discussão. Neste trabalho, cálculos em nível do Funcional de Densidade (DFT) apontam que a interação de La^{3+} com DEHPA envolve uma energia superior ao de P507 ($-174,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ contra $-165,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$). O cálculo dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO) mostra que a transferência eletrônica $\text{O} \rightarrow \text{La}$ com o extratante DEHPA é ligeiramente superior ao P507.

Palavras chave: extratante, terras raras, modelagem molecular.

ABSTRACT

The rare earth elements (REE's) are highly important in the advanced materials area and its application in industry increases year by year. Due to this demand, the separation and purification of these elements have gained considerable relevance in the last decades. Compounds functionalized by groupings that increase the hydrophobicity of the ligand molecule, such as linear or branched long chain hydrocarbons, have been applied. The use of DEHPA (di (2-ethylhexyl)phosphoric acid) and P507 (2-ethylhexylphosphonic acid mono (2-ethylhexyl) ester) ligands has contributed to the extraction of light rare earth metals. Experimental results indicate that the efficiency of extraction of lanthanum with DEHPA extractant is higher than with P507. However, the factors responsible by the higher La-DEHPA interaction are still under debate. In this work, Density Functional (DFT) level calculations point that the interaction of La^{3+} with DEHPA involves an energy superior than with P507 ($-174,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ against $-165,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Natural Bond Orbital (NBO) calculation shows that the $\text{O} \rightarrow \text{La}$ electron transfer with DEHPA extractant is slightly superior than with P507.

Keywords: extractant, rare earth, molecular modeling.

1. INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETR's) são extremamente importantes na área dos materiais avançados e sua aplicação na indústria aumenta a cada ano. Devido a esta demanda, a separação e purificação destes elementos ganharam relevância considerável nas últimas décadas (ABREU & MORAIS, 2011). O Brasil ocupa uma posição de destaque em relação às reservas naturais de metais com elevado valor agregado, o que exige estudo e desenvolvimento de métodos viáveis para sua recuperação e purificação (SANTOS *et al.*, 1999). A utilização de extratantes altamente seletivos e estáveis para um metal específico é fundamental para a redução do custo de produção, melhoria da qualidade do produto e minimização do impacto ambiental (HOANG *et al.*, 2015). Geralmente, a separação dos ETR's é realizada pela técnica de extração por solventes (ABREU, 2011). Uma série de classes de substâncias orgânicas podem atuar como complexantes de metais de terras raras. Entretanto, apesar de várias destas classes apresentarem baixa solubilidade em água na sua forma livre, tornam-se completamente solúveis quando complexadas com ETR's. Isto impossibilita a aplicação das mesmas em processos de extração por solvente, visto que os complexos com ETR formados não passariam para a fase orgânica. Para resolver tal problema, compostos funcionalizados por grupamentos que aumentam a hidrofobicidade da molécula ligante, como hidrocarbonetos de cadeia longa, lineares ou ramificados, têm sido aplicados (SEIDL *et al.*, 2004). Neste sentido, o uso dos ligantes D2EHPA (ácido di(2-etil-hexil) fosfórico, Figura 1a) e P507 (2-etil-hexil fosfônico éster mono-2-etilhexil, Figura 1b) tem contribuído para a extração de metais de terras raras leves, conforme o mecanismo da reação de complexação descrito na Reação 1 (SANCHEZ *et al.*, 1999), abaixo:

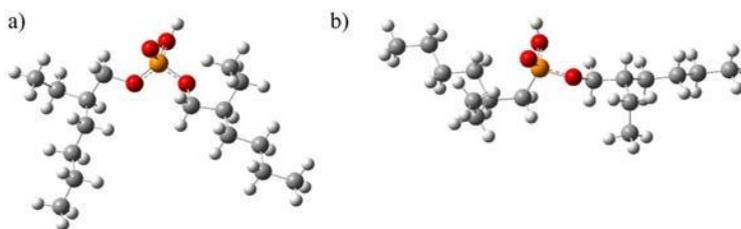


Figura 1: a) DEHPA (ácido di(2-etilhexil)fosfórico) e b) P507 (2-etil-hexil fosfônico éster mono-2-etilhexil).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral: Desenvolvimento de extratantes mais eficientes, econômicos e com base em tecnologias mais limpas, a partir da validação de um modelo teórico computacional implementado.

2.2. Objetivos Específicos: Otimização de complexos de lantânio com os extratantes DEHPA e P507 por meio do método computacional DFT. Obtenção de parâmetros de cálculo eletrônicos (cargas atômicas), geométricos (comprimentos de ligação La—átomo do ligante) e energéticos (energias de ligação La—ligante e energias de estabilização);

3. METODOLOGIA

As estruturas moleculares propostas para os complexos de La^{3+} foram otimizadas com o uso do funcional híbrido B3LYP (BECKE, 1992; LEE, YANG & PARR, 1988). Os elétrons dos átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio foram descritos pelo conjunto base D95V (DUNNING JR & HAY, 1976) e dos átomos de fósforo, pelo conjunto base 6-31G(d) (HEHRE, DITCHFIELD & POPLE, 1972). Para o cátion La^{3+} , os 18 elétrons mais externos são descritos pelo conjunto base D95V, enquanto os demais elétrons por um potencial de caroço LANL2DZ (HAY & WADT, 1985). Após a obtenção das estruturas de mínimo de energia para os complexos de La^{3+} propostos, os processos de transferência eletrônica La—O nos complexos

foram obtidos por meio de cálculos dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO) (REED, CURTISS & WEINHOLD, 1988; REED & WEINHOLD, 1985; FOSTER & WEINHOLD, 1980). O pacote computacional Gaussian03W (FRISCH *et al.*, 2004) foi utilizado para realização de todos os cálculos. O pacote Gauss View 3.0 foi utilizado para a visualização das estruturas e dos orbitais NBO. As etapas de construção das estruturas e elaboração dos inputs foram desenvolvidas no Laboratório de Modelagem Molecular do CETEM (LABMOL/CETEM). As simulações computacionais foram realizadas no Laboratório de Química Computacional do Instituto de Química da UERJ (LQC-UERJ).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A literatura aponta resultados experimentais que indicam que a eficiência de extração de lantânio com o extratante DEHPA é superior ao P507 (NASCIMENTO, 2014). Entretanto, os fatores responsáveis pela maior interação La–DEHPA permanecem ainda em discussão. Morais e Ciminelli (2004) apontam que a extração de La, Pr e Nd obtidas com DEHPA são significativamente superiores às obtidas com o extratante P507. Esse resultado é discutido com base nas teorias ácido-base de Pearson (PEARSON, 1963) e de Lewis (LEWIS, 1923). DEHPA e P507 são extratantes ácidos de troca catiônicas, portanto, razoável analisar o comportamento de extração considerando suas bases conjugadas. Pela teoria de Pearson, o cátion La^{3+} é um ácido duro e, conseqüentemente, terá maior afinidade por bases mais duras. A simetria dos quatro átomos de oxigênio em torno do átomo de fósforo faz da base conjugada de DEHPA mais dura do que a de P507. Assim, DEHPA complexaria mais fortemente com La^{3+} . Entretanto, resultados experimentais mostram que DEHPA é um ácido mais forte que P507 (pKa 3.2 e 4.4 à 298 K, respectivamente) (BUTLER, 1964). Por tanto, segundo a teoria de Lewis, DEHPA apresenta base conjugada mais fraca, e por esta teoria, deveria ser esperado maiores extrações com P507. Por tais motivos mencionados, uma avaliação mais detalhada da interação La–extratante faz-se necessária.

Neste trabalho, inicialmente, foram obtidas as estruturas de mínimo de energia para as bases conjugadas dos extratantes isolados DEHPA e P507 (Figuras 1a e 1b). Sobre tais estruturas otimizadas, pôde-se comparar a basicidade da base conjugada de ambos extratantes, tanto por Pearson (PEARSON, 1986), quanto por Lewis, por meio das energias dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO calculadas. Entretanto, os resultados não apontam diferenças significativas que justificasse o melhor desempenho considerável de extração de DEHPA, apontado por Morais e Ciminelli (2004). Assim, uma investigação mais aprofundada da interação de ambos os extratantes com o cátion La^{3+} foi realizada.

No processo de complexação entre cátions metálicos duros e bases duras, além da interação predominantemente eletrostática metal-ligante (caráter iônico), um efeito *eletrônico*, consequência da sobreposição dos orbitais do metal e do ligante (caráter covalente), e outro, de natureza *estérica*, consequência do tamanho da cadeia carbônica presente no ligante, devem contribuir para a estabilidade do complexo formado. É importante observar que os ligantes DEHPA e P507 (Figuras 1a e 1b) são diferenciados apenas pela presença de um átomo de oxigênio a mais, ligado no átomo de fósforo, presente na estrutura de DEHPA. Para se ter uma avaliação da consequência do efeito eletrônico promovido por este oxigênio, reduziu-se ao máximo o tamanho da cadeia carbônica, trabalhando-se inicialmente apenas com uma metila no lugar da mesma (R1, Figuras 2a e 2b). Para avaliação do efeito *estérico*, adicionou-se uma segunda metila às estruturas (R2, Figuras 2c e 2d).

Para avaliar a intensidade da interação La–extratante calculou-se a *energia de ligação* média do cátion La^{3+} nos ligantes R1 para DEHPA e P507. Os resultados apontam que a interação de La^{3+} com DEHPA envolve uma energia superior ao de P507 ($-174,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ contra $-165,85 \text{ kcal.mol}^{-1}$, Figuras 2a e 2b). Esta observação está de acordo com dados experimentais que apontam maior eficiência de extração com o ligante DEHPA (MORAIS & CIMINELLI, 2004). Com o aumento da cadeia carbônica (R2), a interação La–extratante aumenta de intensidade para ambos os ligantes, porém se mantém superior para DEHPA ($-182,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ contra $-173,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$, Figuras 2c e 2d).

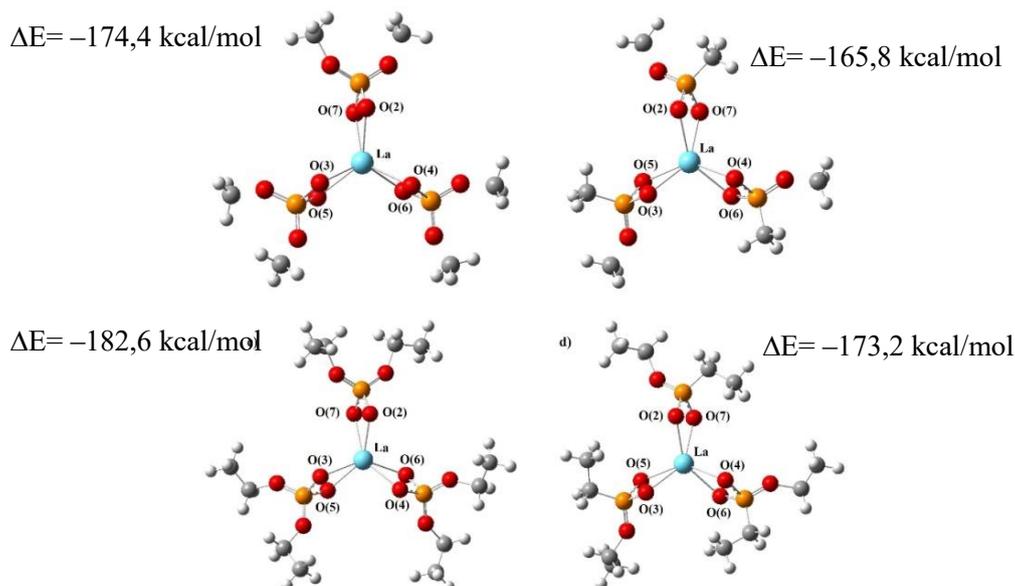


Figura 2: a) Complexo La–DEHPA com R1 e b) Complexo La–P507 com R1, c) Complexo La–DEHPA com R2 e d) Complexo La–P507 com R2.

Tabela 1: Distância La–O (Å), cargas atômicas (\bar{e}) e energia (E_D , kcal.mol⁻¹) envolvida na doação eletrônica O→La nos complexos de La³⁺ com os ligantes DEHPA e P507.

	$d(\text{La-O})$		$q(\text{La})$				$q(\text{O})$				$E_D(\text{O} \rightarrow \text{La})$					
	DEHPA		P507		DEHPA		P507		DEHPA		P507		DEHPA		P507	
	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2
(2)	2,542	2,525	2,538	2,536	+2,207	+2,190	+2,200	+2,181	-0,820	-0,834	-0,835	-0,837	13,74	11,74	10,78	9,90
(3)	2,529	2,528	2,543	2,534					-0,831	-0,830	-0,832	-0,840	11,12	13,91	11,61	12,33
(4)	2,524	2,524	2,539	2,536					-0,833	-0,834	-0,833	-0,837	10,36	12,70	10,43	10,72
(5)	2,542	2,526	2,537	2,532					-0,828	-0,838	-0,836	-0,838	11,70	12,55	12,22	12,84
(6)	2,541	2,531	2,538	2,529					-0,826	-0,834	-0,834	-0,840	8,81	13,71	11,97	12,74
(7)	2,519	2,523	2,540	2,527					-0,840	-0,835	-0,833	-0,841	13,18	12,10	12,26	12,25
Média	2,533	2,526	2,539	2,532					-0,830	-0,834	-0,834	-0,839	11,48	12,79	11,42	11,80

Os resultados NBO mostram que a transferência eletrônica O→La com o extratante DEHPA é ligeiramente superior ao P507 para R1 (–11,5 kcal.mol⁻¹ contra –11,4 kcal.mol⁻¹). Para R2, há um pequeno aumento nas energias envolvidas no processo de doação para ambos os ligantes DEHPA e P507 (–12,8 kcal.mol⁻¹ contra –11,8 kcal.mol⁻¹), mostrando que o aumento da cadeia carbônica pouco influencia a intensidade das transferências eletrônicas.

É importante ressaltar que dependendo da concentração de extratante utilizada e da natureza da fase orgânica diluente, formas monoméricas e diméricas do extratante podem coexistir em equilíbrio no meio (SANCHEZ *et al.*, 1999). A discussão sobre até que ponto a presença de ambas as formas influencia no mecanismo de extração de terras raras ainda permanece na literatura (YIN *et al.*, 2015). O trabalho aqui apresentado, prossegue em desenvolvimento, não somente com o aumento da cadeia carbônica, mas também com a simulação da interação entre La³⁺ e os extratantes DEHPA e P507, ambos na forma dimérica.

5. CONCLUSÕES

Os resultados teóricos apontam um caráter básico muito similar para as bases conjugadas dos ácidos DEHPA e P507. Entretanto, o cátion La^{3+} apresenta energia de ligação com o extratante DEHPA com valor, aproximadamente, $9,0 \text{ kcal.mol}^{-1}$ superior a de P507. Quando o caráter covalente da interação La -extratante é avaliado, são verificadas transferências eletrônicas $\text{O} \rightarrow \text{La}$ ligeiramente superiores para o DEHPA, cujos valores são pouco influenciados pelo tamanho da cadeia carbônica.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida, ao CETEM pela oportunidade de desenvolver o trabalho, ao pesquisador Ysrael Marrero (CETEM) e, em especial, ao professor Maurício Cruz (UERJ) e a sua aluna de doutorado Letícia Maia.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, R.D. **Estudo do fracionamento de terras raras a partir da monazita: separação do cério por oxidação e precipitação e do térbio por extração por solventes**. 2011. 96p. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte (Brasil).
- ABREU, R. D.; MORAIS, C.A. Estudo fracionamento de elementos terras raras pesados por extração por solventes com ênfase na separação de térbio. In: ENTMME, 24, 2011, Salvador, Brasil.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry.I. The effect of the exchange-only gradient correction. **The Journal of Chemical Physics**, v.96, p.2155-2160, 1992.
- BUTLER, J. N. Ionic equilibrium – A Mathematical Approach. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing, 1964, p.27–70.
- DUNNING JR, T. H.; HAY, P. J. Modern Theoretical Chemistry. New York: Schaefer III, 1976.
- FOSTER, J. P.; WEINHOLD, F. Natural hybrid orbitals. **Journal of the American Chemical Society**, v.102, p.7211–7218, 1980.
- FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 03, Revision E.01**, 2004.
- HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. **The Journal of Chemical Physics**, v.82, p.270–283, 1985.
- HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, R.; POPLE, J. A. Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v.56, p.2257–2261, 1972.
- HOANG, A. S.; TRAN, T. H.; NGUYEN, H. N.; VU, H. S.; VO, T. P.; PHAN, C.; NGUYEN, T. V. Synthesis of oxime from a renewable resource for metal extraction. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v.32, p.1598-1605, 2015.
- LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v.37, p.785–789, 1988.
- LEWIS, G. N. Valence and the structure of atoms and molecules. New York: The Chemical Catalog Company Inc., 1923.
- MORAIS, C. A.; CIMINELLI, V. S. T. Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction. **Hydrometallurgy**, v.73, p.237–244, 2004.
- NASCIMENTO, M.; VERA, Y.M.; VALVERDE, B. M.; GOMES, R. C. Estudo de separação de terras raras usando sistemas extratantes organofosforados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20, 2014, Florianópolis, Brasil.

- PEARSON, R. G. Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v.83, p.8440–8441, 1986.
- PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **Journal of American Chemical Society**, v.85, p.3533–3539, 1963.
- REED, A. E.; CURTISS, L. A.; WEINHOLD, F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. **Chemical Reviews**, v.88, p.899–926, 1988.
- REED, A. E.; WEINHOLD, F. Natural localized molecular orbitals. **The Journal of Chemical Physics**, v.83, p.1736–1740, 1985.
- SANCHEZ, J. M.; HIDALGO, M.; SALVAD, V.; VALIENTE, M. Extraction of neodymium(III) at trace level with di(2-ethyl-hexyl)phosphoric acid in hexane. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v.17, p. 455–474, 1999.
- SANTOS, K. C. R.; COUTO, R. O. P.; MENZEL, A. R.; SEIDL, P. R. Nova classe de compostos orgânicos capazes de agir como extratantes de metais. In: JIC, 9, 1999, Rio de Janeiro, Brasil: CETEM/CNPq, 1999.
- SEIDL, P. R.; MENZEL, A. R.; COUTO, R.O.P. **Process for preparation of oximes and resulting products**, U.S. Patent, 6,673,969, 2004.
- YIN, S.; LI, S.; ZHANG, B.; PENG, J.; ZHANG, L. Mass transfer kinetics of lanthanum (III) extraction in the presence of two complexing agents by D2EHPA using a constant interfacial area cell with laminar flow. **Chemical Engineering Research and Design**, v.104, p. 92–97, 2015.

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS MINERAIS DO SUPERGRUPO
DOPIROCLORO DE PEGMATITOS DA PROVÍNCIA PEGMATÍTICA DE SÃO
JOÃO DEL REI, MINAS GERAIS**

**MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF THE PYROCHLORE
SUPERGROUP MINERALS OF PEGMATITES FROM THE SÃO JOÃO DEL
REI PEGMATITE PROVINCE, MINAS GERAIS**

Victor Hugo Riboura Menezes da Silva

Aluno de Graduação da Geologia 9º período, UFRJ

Período CNPq: junho de 2016 a julho de 2017

vmenezes92@gmail.com

Reiner Neumann

Orientador, geólogo, D.Sc.

rneumann@cetem.gov.br

Ciro Alexandre Avila

Orientador, geólogo, D.Sc.

avila@mn.ufrj.br

Felipe Emerson Alves

Orientador, geólogo, M.Sc.

fealves@cetem.gov.br

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo caracterizar os diferentes minerais do supergrupo dopirocloro encontrados nos pegmatitos da Província Pegmatítica de São João Del Rei – Minas Gerais, visando identificar a ocorrência de elementos terras raras (ETR) em suas estruturas. Foram coletadas dezesseis amostras de saprólitos de corpos pegmatíticos, que foram submetidas a separação em batedeira concentração gravítica dos minerais pesados. Esses foram processados em meio denso utilizando-se iodeto de metileno e o produto afundado foi separado por susceptibilidade magnética utilizando-se ímã de ferrite e separador magnético isodinâmico Frantz. Os diversos produtos obtidos foram descritos em estereomicroscópio binocular e grãos de minerais do supergrupo do pirocloro foram separados para estudo em microscópio eletrônico de varredura acoplado a um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia (MEV-EDS). Os concentrados estudados são compostos por minerais dos grupos da columbita-euxenita, ilmenita, espinélio, epidotoe do supergrupo do pirocloro, além de xenótímio, monazita, zircão, rutilo e titanita. Os minerais do supergrupo do pirocloro foram classificados predominantemente como microlita, com base no predomínio de Ta na sua composição química. Os grãos de microlita apresentam forma euédrica a anédrica, eventualmente conservando seu hábito octaédrico; sua cor varia entre amarelo, castanho, preto e rosa; enquanto o brilho pode ser vítreo ou resinoso. Grãos de microlita foram melhor concentrados nos produtos com menor susceptibilidade magnética, tendo sido identificados fluorcalcimicrolita e, possivelmente, oxicalcimicrolita, hidroxicalcimicrolita, hidrokenomicrolita, hidroxikenomicrolita e kenomicrolita. Elementos terras raras como Y, Ce e La foram identificados na composição dos minerais do grupo da microlita estudados. Microlita eventualmente ocorre como produto de alteração da tantalita, assumindo sua forma tabular.

Palavras chave: pegmatitos, mineralogia, microlita.

ABSTRACT

This work aims at the mineralogical characterization of different minerals from the pyrochlore super group present in the pegmatites from the São João Del Rei Pegmatite Province, Minas Gerais State, as well as the presence of REE in their structures. Sixteen samples of saprolite of pegmatitic bodies were collected in the field, which have undergone a process of concentration of heavy minerals by panning. The resulting material was submitted to ultrasonication, and then separated by density using methylene iodide. The heavy products were concentrated using a ferrite magnet and a Frantz isodynamic magnetic separator. Each concentrate was subdivided by its magnetic susceptibility. The various products were analyzed under a stereomicroscope, and pyrochlore supergroup mineral grains were collected and epoxy-embedded for polished sections. Pyrochlore grains were characterized in a scanning electron microscope coupled to an energy-dispersive X-ray spectrometer (SEM-EDS). The study by binocular stereomicroscope allowed the observation of minerals of the columbite-euxenite group and pyrochlore supergroup, besides ilmenite, spinel, and epidote group minerals, xenotime, monazite, zircon, rutile, and titanite. The pyrochlore supergroup minerals presents euhedral to anhedral octahedra under the stereomicroscope; their colors vary between yellow, brown and pink; the luster might be vitreous or resinous. The pyrochlore supergroup minerals are concentrated mainly in the less attracted magnetic fractions. Chemical analysis by SEM-EDS allowed to classify these pyrochlore grains as belonging to the microlite group. Different members of the microlite group were observed: fluorcalcium microlite and possibly oxycalcium microlite, hydroxylcalcium microlite, hydroxykenomicrolite, kenomicrolite and hydrokenomicrolite. Rare earth elements such as Y, Ce and La were identified in the composition of these different microlite group members. Sometimes pyrochlore supergroup minerals occurs altering columbite-euxenite group minerals, assuming its tabular form.

Keywords: Pegmatites, mineralogy, microlite.

1. INTRODUÇÃO

Os minerais do supergrupo do pirocloro apresentam fórmula geral $A_{2-m} B_2 X_{6-w} Y_{1-n}$ e cristalizam no sistema isométrico, grupo espacial $Fd\bar{3}m$ e em seus subgrupos (Rouse *et al.*, 1998). Segundo Atencio *et al.*, (2010) esse supergrupo é subdividido, com base no cátion majoritário no sítio B, em cinco grupos: pirocloro (Nb), microlita (Ta), romeita (Sb), betafita (Ti) e elmoreita (W).

A Província Pegmatítica de São João Del Rei está localizada na porção sul do estado de Minas Gerais, possui área de cerca de 2500 km² e envolve um enxame de corpos pegmatíticos mineralizados em Sn-Nb-Ta (Faulstich 2016). Diferentes autores relataram a ocorrência de minerais do supergrupo do pirocloro em diversos corpos dessa província (Diniz 2000; Atencio *et al.*, 2010; Assumpção 2015; Faulstich 2016; Alves 2017), sendo que esses minerais são de relevada importância econômica, devido a incorporação de Nb, Ta e ETR.

O presente trabalho integra o projeto “Caracterização tecnológica dos minérios e rejeitos dos pegmatitos da Mina da Volta Grande em São João Del Rei, Minas Gerais, visando recuperação de minerais de terras raras como subproduto” (edital MCTI/CNPq/CT-Mineral 76/2013).

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos identificar a presença de minerais do supergrupo do pirocloro nos concentrados de minerais pesados de diferentes pegmatitos da Província Pegmatítica de São João Del Rei e caracterizar a química mineral desses grãos com o intuito de determinar suas diferentes composições e identificar a presença de ETR em sua estrutura.

3. METODOLOGIA

Foram coletadas dezesseis amostras (VG01 à VG16), com cerca de 25 kg cada, desaprólitos de corpos pegmatíticos e cada uma foi concentrada em bateia visando a separação dos minerais pesados. Esses foram processados em laboratório onde, inicialmente, foram submetidos à ultrassom para remoção de finos e impurezas residuais. Posteriormente, foi realizada separação em meio denso, em que foi utilizado o iodeto de metileno (com densidade 3,32 kg/L). O produto afundado foi separado por susceptibilidade magnética utilizando-se imã de ferrite e separador isodinâmico Frantz nas correntes 0,3,0,5,0,6,0,8,1,0,1,5 e 2,0 A.

Os diferentes produtos de cada uma das amostras foram então descritos em estereomicroscópio binocular *Zeiss* e minerais do supergrupo pirocloro foram identificados em quase todas as amostras, com exceção dos pontos VG-1, VG-10 e VG-15. Nesta etapa, grãos presentes nas amostras VG02, VG07 e VG12 foram separados e embutidos em resina epóxi para a confecção de seções polidas para serem estudadas por MEV-EDS.

As análises por MEV-EDS foram realizadas em um equipamento FEI Quanta 400 acoplado a um espectrômetro de raios X por dispersão de energia Bruker Nano Quantax 800. As condições de análise envolveram tensão de aceleração de elétrons de 20 keV *spot size 5*.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No geral, os concentrados de minerais pesados dos pegmatitos amostrados são compostos por minerais dos grupos da columbita-euxenita, ilmenita, espinelio, epidoto e do supergrupo do pirocloro, além de xenotímio, monazita, zircão, rutilo e titanita.

Os minerais do supergrupo do pirocloro ocorrem em grãos euédricos a anédricos, eventualmente preservando seu hábito octaédrico. Sua cor pode ser amarela, castanha, preta e rosa, enquanto seu brilho varia de vítreo a resinoso. Esses estão concentrados nos produtos magnéticos a1, 5 e 2,0 A e na fração não-atraível, podendo ocorrerem em quantidade reduzida nos outros produtos magnéticos (Tabela 1). A microlita eventualmente ocorre como produto de alteração da tantalita, assumindo sua forma tabular.

As composições químicas obtidas por MEV-EDS para os minerais do supergrupo do pirocloro presentes nos corpos VG02, VG07 e VG12 revelaram que Ta é o cátion majoritário no sítio B, classificando esses grãos como pertencentes ao grupo da microlita. Foram identificados dois tipos de minerais do grupo da microlita com relação a ocupação no sítio A: microlita com Ca (5 a 22,5% de Ca em porcentagem de massa) e microlita com vacância (quando não há cátions predominantes na ocupação do sítio A, sendo atribuídas vacâncias).

A microlita que apresenta Ca como elemento majoritário no sítio A foi classificada como fluorcalciumicrolita, quando contém elevado conteúdo de F (1,2 a 3,3%) ou oxicalciumicrolita/hidroxicalciumicrolita, quando F não é o cátion majoritário no sítio Y. Apesar dos métodos analíticos empregados não permitirem identificar o ânion majoritário no sítio Y da microlita (na qual o sítio A é predominantemente composto por vacância), a ausência de F no sítio Y permitiu inferir que estas poderiam se tratar das variedades hidrokenomicrolita, hidroxikenomicrolita e/ou kenomicrolita (Tabela 2).

Tabela 1: Tabela de distribuição de minerais do supergrupo do pirocloro nos diferentes produtos provenientes da separação magnética realizada no material afundado em iodeto de metileno dos concentrados de pegmatitos. Resultados expressos em % de massa.

Amostras	0,3A	0,5 ^a	0,6A	0,8A	1,0A	1,5A	2,0A	Não Atr.	Total
VG-01	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VG-02	-	-	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	35%	36%
VG-03	-	-	-	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr	Tr
VG-04	-	-	-	-	Tr	Tr	Tr	Tr	1%
VG-05	-	-	-	-	-	1%	Tr	5%	6%
VG-06	-	-	-	Tr	Tr	1%	Tr	6%	8%
VG-07	-	-	-	-	-	Tr	Tr	Tr%	Tr
VG-08	-	-	-	-	-	Tr	-	-	Tr
VG-09	-	-	-	-	Tr	-	-	-	Tr
VG-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VG-11	-	-	Tr	Tr	-	-	-	-	Tr
VG-12	-	-	-	-	Tr	4%	2%	13%	20%
VG-13	-	-	-	-	-	Tr	-	-	Tr
VG-14	-	-	-	-	Tr	Tr	Tr	Tr	1%
VG-15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VG-16	-	-	Tr	-	-	-	-	-	Tr

Tabela 2: Tabela de composição química: média, mínimos e máximos dos tipos de microlita encontradas: A – hidrokenomicrolita, hidroxikenomicrolita e/ou kenomicrolita; B – oxicalciomicrolita/hidroxicalciomicrolita; C – fluorcalciomicrolita.

	A			B			C		
	Média	Mínimo	Máximo	Média	Mínimo	Máximo	Média	Mínimo	Máximo
Na ₂ O	0,0	0,0	0,5	0,5	0,0	1,2	1,2	1,2	1,3
CaO	0,7	0,0	9,5	16,3	6,2	22,6	15,0	14,9	15,1
MnO ₂	0,1	0,0	0,9	0,2	0,0	0,6	0,0	0,0	0,1
BaO	5,8	0,0	14,8	0,1	0,0	1,9	0,0	0,0	0,0
FeO	0,3	0,0	4,8	0,3	0,0	3,7	0,0	0,0	0,0
Bi ₂ O ₃	0,2	0,0	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Y ₂ O ₃	0,7	0,0	1,4	0,4	0,0	1,3	0,4	0,4	0,4
CeO ₂	0,2	0,0	1,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
La ₂ O ₃	0,1	0,0	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
UO ₂	1,1	0,0	10,1	0,3	0,0	8,3	0,2	0,1	0,3
PbO	9,9	0,0	21,1	0,1	0,0	4,3	0,0	0,0	0,0
Ta ₂ O ₅	59,9	44,8	86,3	71,4	47,3	89,7	53,1	49,2	58,9
Nb ₂ O ₅	14,2	3,4	26,6	7,4	2,5	21,0	12,4	7,2	15,5
TiO ₂	1,8	0,0	5,3	0,6	0,0	5,0	3,2	2,8	3,5
SnO ₂	1,3	0,0	3,5	1,0	0,0	2,9	3,1	2,6	3,5
SiO ₂	1,3	0,0	9,4	4,6	0,0	7,5	0,0	0,0	0,0
F	0,0	0,0	0,0	0,9	0,0	1,5	3,2	3,1	3,3
Total	92,2	85,3	115,3	99,7	85,2	118,6	91,8	91,3	92,6

Fluorcalciomicrolita foi identificada no corpo VG12 e, possivelmente, no corpo VG02, enquanto as possíveis variedades hidrokenomicrolita, hidroxikenomicrolita, kenomicrolita, oxicalciomicrolita e hidroxicalciomicrolita foram identificadas nas amostras VG02, VG07 e VG12.

Y é o principal elemento do grupo das terras raras e está disposto da seguinte forma: 0,4% na fluorcalciomicrolita; de 0 a 1,3% na hidroxicalciomicrolita-oxicalciomicrolita; e de 0 a 1,4% na hidrokenomicrolita-hidroxikenomicrolita-kenomicrolita. Cevaria entre 0 e 1,8% e foi observado somente na hidrokenomicrolita-hidroxikenomicrolita-kenomicrolitados pegmatitos VG02 e VG07, enquanto La foi observado somente na hidrokenomicrolita-hidroxikenomicrolita-kenomicrolita com valores máximos de 0,3% no pegmatito VG02 e de 1,6% no corpo VG12.

5. CONCLUSÃO

Nos corpos estudados foram identificados diferentes tipos de microlita: fluorcalcio microlita, e possivelmente hidrokenomicrolita, hidroxikenomicrolita, kenomicrolita, hidroxicalcicio microlita e oxicalcicio microlita. ETR, tais como Y, Ce e La ocorrem em consideráveis teores nos diferentes tipos de microlita analisados.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, aos meus orientadores Reiner Neumann e Ciro Alexandre Ávila, ao CETEM e a toda a equipe do laboratório pelo suporte e atenção, e a todos os amigos que integram o projeto pela excelente convivência e trabalho em grupo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, F. E. A. **Caracterização mineralógica do minério de Sn-Nb-Ta-Li da Mina da Volta Grande, com enfoque nos minerais carreadores de elementos terras raras.** 2017. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).
- ASSUMPCÃO, C. S. **Caracterização mineralógica e geoquímica do pegmatito da Mina da Volta Grande, Província Pegmatítica de São João Del Rei, Nazareno, Minas Gerais.** 2015. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais do Departamento de Geologia da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Minas Gerais (Brasil).
- ATENCIO, D.; ANDRADE, M. B.; CHRISTY, A. G.; GIERÉ, R.; KARTASHOV, P. M. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature. **Canadian Mineralogist.** Volume 48, 673-698, 2010.
- DINIZ, H. S. P. **Pyrochlore der Pegmatit-Provinz Nazareno/Brasilien – modellvorstellungen zu mineralisation – alteration – kristallchemie.** 2000. Tese (Doutorado). *Fachbereich Geowissenschaften, Johannes Gutenberg-Universität, Alemanha.*
- FAULSTICH, F. E. L. **Estudo de minerais pesados dos pegmatitos da Província Pegmatítica de São João Del Rei, Minas Gerais.** 2016. 275p. Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).
- ROUSE, R. C.; DUNN, P. J.; PEACOR D. R.; WANG, L. **Structural studies of the natural antimonian pyrochlores. I. Mixed valency, cation site splitting, and symmetry reduction in lewisite.** *Journal of Solid State Chemistry.* **141.** 562-569, 1998.

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA, QUÍMICA, E BENEFICIAMENTO DO CAULIM DE EQUADOR (RN) E JUNCO DO SERIDÓ (PB)

MINERALOGICAL, CHEMICAL CHARACTERIZATION AND BENEFICIMENT OF KAOLIN FROM EQUADOR (RN) AND JUNCO DO SERIDÓ (PB)

Victor Matheus Joaquim Salgado Campos

Aluno de Geologia do 8º período, Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Janeiro de 2015 a julho de 2017
vcampos@cetem.gov.br

Luiz Carlos Bertolino

Orientador, Geólogo, D.Sc.
lbertolino@cetem.gov.br

RESUMO

O estudo teve como objetivo a caracterização mineralógica, tecnológica, química e o estudo do beneficiamento do caulim de Equador (RN) e Junco do Seridó (PB). Para tal, seis amostras foram submetidas a classificação granulométrica em 44 µm, separação magnética em campo de 14000 Gauss e alveamento químico e analisadas por difratometria de raios X, análise química por fluorescência de raios X, microscopia eletrônica de varredura, determinação do índice de alvura e análise quantitativa por ressonância paramagnética eletrônica (RPE). As amostras são compostas por caulinita euédrica na forma de *booklets* e por muscovita, quartzo e feldspato na forma de impurezas e pode-se observar que a classificação granulométrica foi responsável pela concentração de caulinita e por remoção de impurezas. Em termos gerais, observou-se que houveram elevações consideráveis de índice de alvura mediante alveamento químico, com remoção de óxidos e hidróxidos de ferro observados nos espectros de RPE. Já a separação magnética não foi tão eficiente na elevação de índice de alvura, o que pode ser observado na pequena alteração do conteúdo de óxidos hidróxidos de ferro observados nos espectros de RPE. O trabalho traz informações acerca das características mineralógicas e químicas do minério e do beneficiamento do caulim das regiões de Equador (RN) e Junco do Seridó (PB).

Palavras chave: separação magnética, alveamento químico, índice de alvura.

ABSTRACT

The study aims the mineralogical, technological, chemical and the study of beneficiament of kaolin from Equador (RN) and Junco do Seridó (PB). For this, six samples were submitted to granulometric classification in sieves of 44 µm, high field magnetic separation and chemical bleaching and were analyzed by X-ray diffractometry, chemical analysis by x-ray fluorescence and scanning electron microscopy, brightness index determination and quantitative analysis by electron paramagnetic resonance (EPR). The samples are composed by euedric kaolinite as booklets nad by muscovite, quartz and feldspar as impurities and it was possible observe that the granulometric classification was responsible for concentrate kaolinite and for remove part of the impurities. In general terms, it was verified considerable elevations of brightness index through chemical bleaching, with removals of iron oxides and hydroxides observed by EPR. Already the magnetic separation was not efficient in the removal of iron oxides and hydroxides, which results in little elevations of brightness index. The paper brings informations about the mineralogical and chemical characteristics of the ore, as too info detailed informations about the beneficiament of kaolin from Equador (RN) and Junco do Seridó (PB).

Keywords: magnetic separation, chemical bleaching and brightness index.

1. INTRODUÇÃO

Caulim é o termo designado para a rocha de granulometria fina composta essencialmente por caulinita e pode ser classificado como de origem primária, quando derivado da alteração de feldspato *in situ*, ou de origem secundária, quando de origem sedimentar (Prasad *et al.*, 1991).

Por conta de suas propriedades, é matéria prima em diversos setores industriais, como os segmentos de tinta, papel e de cerâmica. Porém, para ser utilizado, é necessário que o caulim possua determinadas características de interesse. Neste sentido, entende-se que o bem mineral deva ser submetido a determinados processos de beneficiamento, como classificação granulométrica em peneiras de 44 µm, separação magnética e alvejamento químico (Murray, 1980).

O caulim de Equador (RN) e de Junco do Seridó (PB) são de origem primária derivados da alteração de feldspatos em pegmatitos da Província Pegmatítica da Borborema, sendo seus principais contaminantes quartzo, muscovita, em menores proporções, feldspato (Silva *et al.*, 2009; Campos *et al.*, 2017). Contudo, a exploração associada a esses depósitos continua pouco moderna e carece de informações a respeito das melhores condições de beneficiamento do bem mineral do Nordeste.

2. OBJETIVOS

O estudo teve como objetivo principal a caracterização mineralógica, tecnológica, química e o beneficiamento do caulim de Equador (RN) e Junco do Seridó (PB).

3. METODOLOGIA

Cinco amostras de caulim foram coletadas próximo a Equador (RN) e nomeadas de RN-EQ-1, RN-EQ-2, RN-EQ-3, RN-EQ-4A, RN-EQ-4B, onde as três primeiras foram coletadas a 10 metros de profundidade e as duas últimas ao longo de uma trincheira em diferentes camadas, na qual a amostra RN-EQ-4A se encontra acima da RN-EQ-4B. Uma sexta amostra foi coletada próxima a cidade de Junco do Seridó (PB), também na profundidade aproximada de 10 metros.

As amostras foram submetidas a classificação granulométrica à úmido em peneiras vibratórias de 44 µm antes de serem processadas em duas linhas de beneficiamento. Na primeira foram realizados os processos de separação magnética à úmido em campo de 14000 Gauss e alvejamento químico. Na segunda linha de beneficiamento foi realizado somente o alvejamento químico. Tal processo foi feito com polpa de 20% de caulim e 80% de água destilada agitada entre 180 e 230 RPM. O hexametáfosfato de sódio ($\text{Na}_{16}\text{P}_{14}\text{O}_{43}$) foi utilizado como agente dispersante nas proporções de 3 kg/t e o ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) como agente redutor nas proporções de 4 kg/t. A polpa foi mantida com pH entre 3 e 4 com adição de ácido sulfúrico e o processo foi realizado durante 120 minutos com retirada de alíquotas com intervalo de 30 minutos.

As frações foram estudadas através das técnicas de difratometria de raios X (D Endeavor/Brucker) com radiação $\text{CoK}\alpha$ (40 kV/40 mA), análise química por fluorescência de raios X (Axios MAX/PANalytical), microscopia eletrônica de varredura (TM3030 Plus/Hitachi), determinação do índice de alvura ISO (ColorTouch 2/Technidyne) e análise quantitativa por ressonância paramagnética eletrônica (ESP300E/Brucker). A análise quantitativa foi realizada através da porcentagem da área absoluta entre 200 e 400 mT em relação a área absoluta entre 100 e 500 mT do respectivo espectro (Campos *et al.*, 2017).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através da difratometria de raios X das frações menores que 44 µm pode-se identificar a presença de caulinita, representada pelos picos basais em 7,23 e 3,86 Å, muscovita, pelos picos basais em 9,95 e 4,98 Å, quartzo, em 3,3 Å e feldspato, em 3,25 Å.

Os resultados das análises químicas por FRX indicaram que após a classificação granulométrica houve reduções nos teores de SiO₂ do intervalo de 43,8 e 73,1 para 44,2 para 46,3 %, aumento nos teores de Al₂O₃ do intervalo de 20,2 e 41,9 para 39,8 e 42,6 %, elevação nos teores de perda ao fogo do intervalo de 4,3 e 12,8 para 10,4 e 13,2 % e reduções nos teores de K₂O, MgO e Na₂O. Tais alterações indicam remoção de muscovita, quartzo e feldspato e concentração de caulinita.

Tabela 1: Análises químicas das amostras antes e após a classificação granulométrica em 44µm (% em peso).

Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	PF
RN-EQ-1 < 44 µm	45,3	42,5	0,23	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,37	11,5
RN-EQ-2 < 44 µm	46,3	41,5	0,89	0,18	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,44	10,4
RN-EQ-3 < 44 µm	45,3	39,9	1,3	0,12	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,52	12,3
RN-EQ-4A < 44 µm	45,7	39,8	1,6	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,45	12,1
RN-EQ-4B < 44 µm	44,2	41,2	0,69	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,33	13,2
PB-JS-1 < 44 µm	44,5	42,6	0,69	< 0,1	< 0,1	0,31	< 0,1	0,26	11,3
RN-EQ-1 bruta	59,1	32	0,34	0,18	0,24	0,71	< 0,1	0,34	7
RN-EQ-2 bruta	60	30,1	3,1	0,24	0,27	< 0,1	< 0,1	0,43	5,5
RN-EQ-3 bruta	70	21,6	3,4	0,13	0,22	< 0,1	0,24	0,24	4,3
RN-EQ-4A bruta	73,1	20,2	1,1	0,13	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,25	4,9
RN-EQ-4B bruta	69,7	21,7	2,9	0,17	0,2	< 0,1	< 0,1	0,33	4,6
PB-JS-1 bruta	43,8	41,9	0,59	< 0,1	< 0,1	0	< 0,1	0,24	12,8

Pode-se observar através das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura que a caulinita ocorre com cristais pseudo-hexagonais euédricos disposta na forma de *booklets*, os cristais de quartzo ocorrem como euédricos e que os de feldspato ocorrem em processo de caulinitização (Figuras 1A e 1B). Verificou-se nas frações obtidas após a separação magnética que as partículas ferromagnéticas são compostas por crostas de óxido de ferro na caulinita, muscovita e quartzo, ou seja, constituem minerais secundários (Figura 1C).

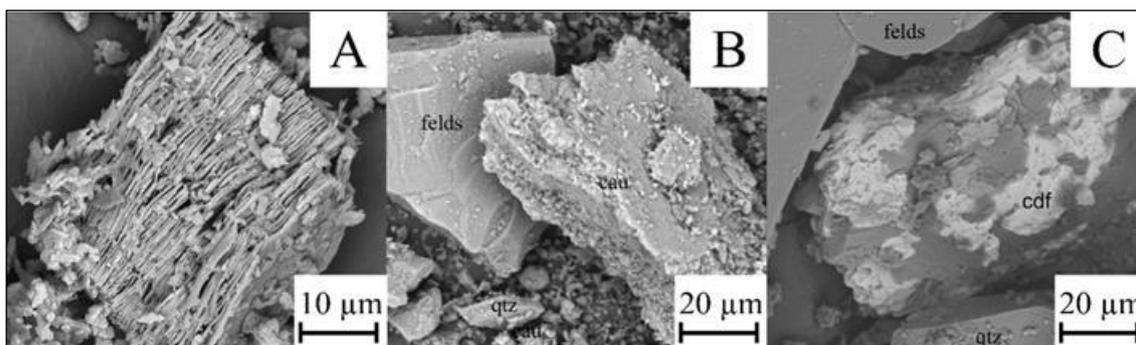


Figura 1: Imagens obtidas pelo MEV das amostras PB-JS-1 Menor que 44 µm, RN-EQ-3bruta e na fração magnética da fração RN-EQ-4B, respectivamente, tomadas como representativas de todas as amostras. felds – feldspato, cau – caulinita, qtz – quartzo, cdf – crosta de ferro.

Na primeira linha de beneficiamento observou-se que após a classificação granulométrica houve aumento do índice de alvura do intervalo de 64,01 e 82,07 para 73,52 e 88,15 % no índice de alvura. Após os 30 minutos iniciais de alvejamento químico verificaram-se os maiores aumentos de índice de alvura do intervalo de 73,52 e 88,15 para 77,79 para 90,18 %. De 30 a 120 minutos foi observado que o intervalo se manteve entre 78,14 e 90,21 % (Figura 2).

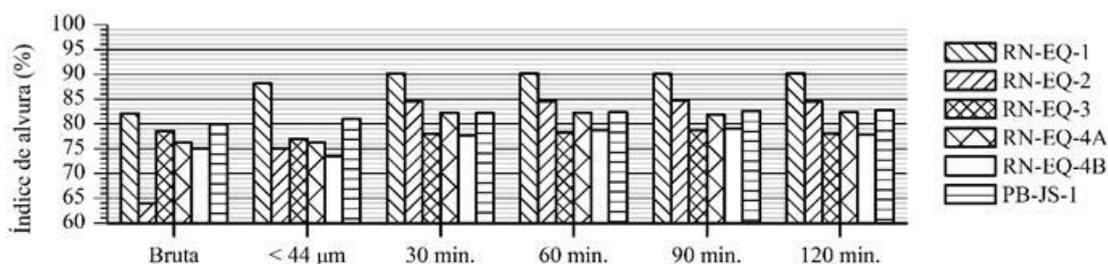


Figura 2: Evolução do índice de alvura (%ISO) das amostras durante o beneficiamento sem uso de separação magnética.

Na segunda linha de beneficiamento observou-se que após a separação magnética ocorreram pequenas alterações no índice de alvura, variando do intervalo de 73,52 e 88,15 % para 71,27 e 88,93 %. Já após os 30 minutos iniciais de alveamento químico foram observadas as maiores elevações de índice de alvura do intervalo de 71,27 e 80,09 % para 79,14 e 90,04 %. De 30 a 120 minutos foi observado que o intervalo manteve-se entre 79,01 e 90,4 % (Figura 3).

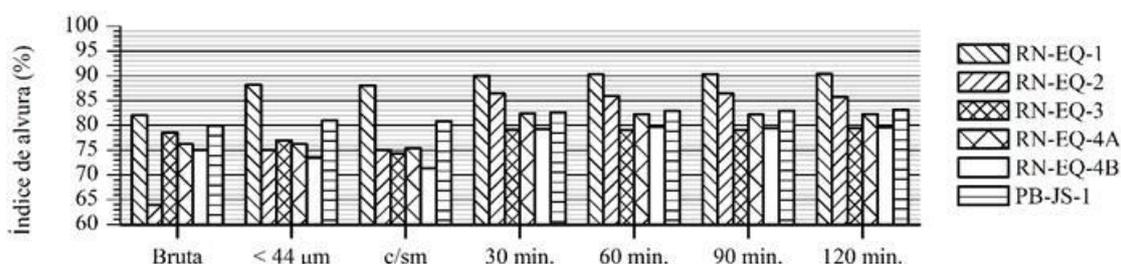


Figura 3: Evolução do índice de alvura das amostras durante a linha beneficiamento com uso de separação magnética.

Em relação aos espectros de ressonância paramagnética eletrônica pode-se observar que o íon ferro (III) se encontra na forma interna substituindo o íon alumínio em sítios octaédrais, representado na região entre 50 e 200 mT, e na forma externa como óxidos e hidróxidos de ferro, representado pela região 200 e 400 mT.

Na análise quantitativa durante o beneficiamento sem o uso de separação magnética pode-se observar que nos 30 minutos iniciais de alveamento químico a redução de 56,87, 65,27, 61,81, 57,82 e 49,87 para 46,98, 45,92, 50,59, 43,85 e 48,84 na porcentagem de área entre 200 e 400 mT das frações RN-EQ-1, RN-EQ-3, RN-EQ-4A, RN-EQ-4B e PB-JS-1, respectivamente, com exceção da amostra RN-EQ-2, na qual se observou aumento de 63,16 para 72,34 %. Entre 60 e 120 minutos observou-se que tais valores se mantiveram entre 41,83 e 72,22 % em todas as amostras (Figura 4).

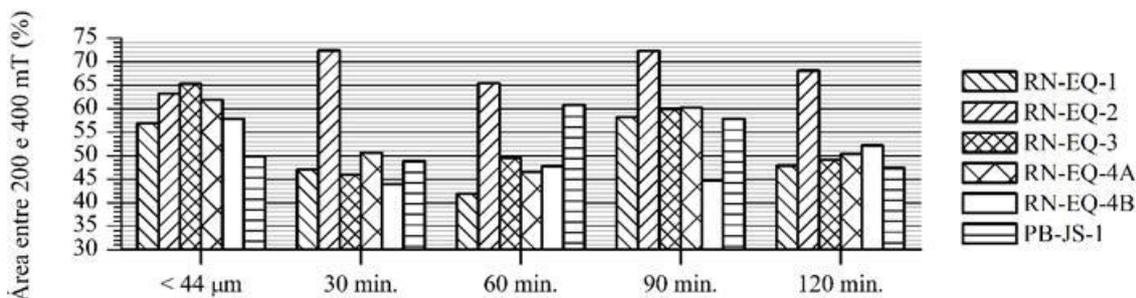


Figura 4: Evolução da porcentagem de área entre 200 e 400 mT das amostras durante a linha de beneficiamento sem uso de separação magnética.

Na análise quantitativa durante a linha de beneficiamento com o uso de separação magnética observou-se que após a separação magnética houveram alterações de 56,97, 63,16, 65,26, 61,81, 57,82 e 49,86 para 57,82, 46,61, 66,59, 52,57, 66,39 e 50,55 % na porcentagem de área entre 200 e 400 mT das frações RN-EQ-1, RN-EQ-2, RN-EQ-3, RN-EQ-4A, RN-EQ-4B e PB-JS-1. Após os 30 minutos iniciais de alvejamento químico, houve redução de 57,82, 66,59, 52,57 e 66,39 para 37,45, 36,60, 45,39 e 42,99 % das frações RN-EQ-1, RN-EQ-3, RN-EQ-4A, RN-EQ-4B, respectivamente, com exceção da amostra RN-EQ-2 e PB-JS-1, nas quais se observaram elevações de 46,61 e 50,66 para 66,89 e 56,33 %, respectivamente. Entre 60 e 120 minutos, os valores se mativeram entre 35,14 e 71,56 % (Figura 4).

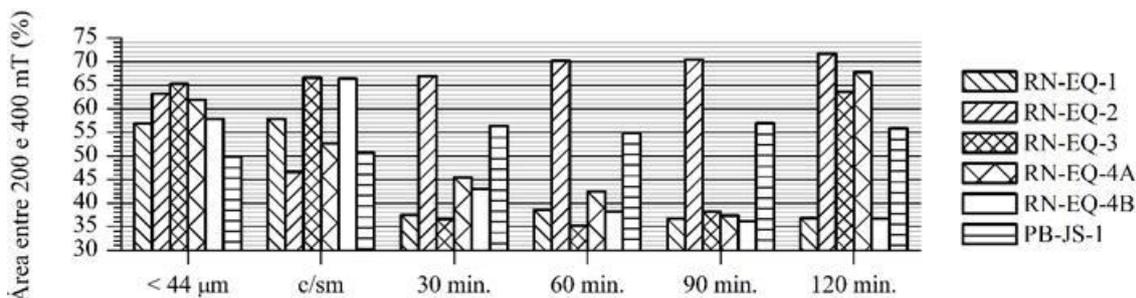


Figura 58: Evolução da porcentagem de área entre 200 e 400 mT das amostras durante a linha de beneficiamento com uso de separação magnética.

Em uma análise geral, tais resultados refletem que a separação magnética, embora em algumas amostras promova reduções de porcentagem de área entre 200 e 400 micras, não promove remoção de conteúdo de óxidos e hidróxidos de ferro, o que também não resulta em ganhos consideráveis de índice de alvura. Já os 30 minutos iniciais de alvejamento, nas duas linhas de beneficiamento, foram responsáveis pelas maiores reduções de óxidos e hidróxidos de ferro, o que refletiu em ganhos consideráveis de índice de alvura. Entre 60 e 120 minutos de alvejamento observaram-se pequenas alterações no conteúdo de óxidos e hidróxidos de ferro, o que não resultou em aumentos expressivos de índice de alvura.

5. CONCLUSÕES

Pode-se determinar que as amostras são constituídas essencialmente por caulinita euédrica na forma de *booklets* e por muscovita, quartzo e feldspato, na forma de impurezas. Após a classificação granulométrica em 44 µm houve concentração de caulinita e remoção das impurezas. Observou-se que a fração magnética das amostras é constituída por fases secundárias na forma de crostas envolvendo os minerais essenciais.

Em uma análise geral, a separação magnética, embora seja responsável por pequenas elevações de índice de alvura em algumas amostras, não se mostrou um método eficaz, o que é corroborado pela não diminuição da porcentagem de área entre 200 e 400 mT nos espectros de ressonância paramagnética eletrônica, representativos de fases de óxidos e hidróxidos de ferro. Já após os 30 minutos iniciais de alvejamento químico com ditionito de sódio pode-se observar que ocorreram as maiores elevações do índice de alvura, o que é corroborado pela diminuição da área entre 200 e 400 m T nos espectros de RPE. Verificou-se que os valores de índice de alvura se mantiveram estáveis entre 60 e 120 minutos.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM, ao CBPF, ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CAMPOS V. M. J. S.; BERTOLINO L. C.; ALVES O. C. Mineralogical characterization and study of the beneficiation of kaolin from Equador (RN) and Junco do Seridó (PB) aiming to increasing the whiteness index. **Revista Cerâmica**, v. 63 (3), 2017.
- MURRAY, H. H. Major kaolin processing developments. **International Journal of Mineral Processing**, v. 7 (3), p. 263-274, 1980.
- PRASAD, M. S.; REID, K. J.; MURRAY, H. H. Kaolin: processing, properties and applications. **Applied Clay Science**, v. 6 (2), p. 87-119, 1991.
- SILVA, F. A. N. G., LUZ A. B., SAMPAIO, J. A., BERTOLINO, L. C., SCORZELLI, R. B., DUTTINE, M., DA SILVA, F. T. Technological characterization of kaolin: Study of the case of the Borborema–Seridó region (Brazil). **Applied Clay Science**, v. 44(3), p. 189-193. 2009.

UTILIZAÇÃO DO SIC VERDE COMO ELEMENTO DE CORTE EM REBOLOS ABRASIVOS PARA POLIMENTO DE ROCHAS ORNAMENTAIS CONFECCIONADOS COM MATRIZ VEGETAL

GREEN SILICON CARBIDE AS A CUTTING ELEMENT OF ABRASIVE TOOLS WITH VEGETAL RESIN FOR DIMENSION STONES POLISHING

Victor Moza Ponciano

Aluno de Graduação em Engenharia de Minas, 9º período, Ifes
Período PIBITI/CETEM: maio de 2017 a julho de 2017
vponciano@cetem.gov.br

Leonardo Luiz Lyrio da Silveira

Orientador, Geólogo, D.Sc.
leolysil@cetem.gov.br

RESUMO

O conceito de sustentabilidade vem sendo introduzido em vários segmentos da indústria após uma notada carência de técnicas que permitiam a manufatura de bens em geral de forma menos nociva ao meio ambiente. Não diferente é o setor de processamento de rochas ornamentais, que, devido ao uso de muitos insumos à base de componentes danosos a saúde humana e ao meio ambiente, tem sido alvo de pesquisas que apontem alternativas ecoeficientes e economicamente viáveis. Nesse âmbito, o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) vem desenvolvendo estudos a respeito da confecção de rebolos abrasivos alternativos para aplicação na etapa de polimento de rochas. Assim sendo, o presente trabalho visa a apresentação de uma metodologia para confecção de rebolos à base de resina poliuretana de mamona com o carbeto de silício verde como elemento de corte. Diferentes procedimentos metodológicos foram adotados até que se conseguisse uma peça final com boa qualidade e com os limites de expansão dentro do aceitável.

Palavras chave: Carbeto de silício verde, mamona, rochas ornamentais, polimento.

ABSTRACT

The concept of sustainability has been introduced in several segments of the industry after being noted the lack of techniques that allow goods manufacturing in a way less detrimental to the environment. Not different it is in the dimension stones processing sector, which, due to the many inputs based of harmful components to the human health and the environment, has been the subject of researches that can point out eco-efficient and economically viable alternatives. In this context, the Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) has been developing studies about the confection of alternative abrasive tools that can be applied to the stone polishing process. Therefore, the present project aims to present a methodology to make abrasive tools based of polyurethane castor bean resin with the green silicon carbide as the cutting element. Different methodological procedures were adopted until a final piece, with good finishing quality and accepted expansion limits, was obtained.

Keywords: Green silicone carbide, castor beans, dimension stones, polishing.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil se destaca como um dos protagonistas no setor de rochas ornamentais no mundo. Protagonismo este que é resultado de um notável adensamento de atividades nos segmentos da cadeia produtiva do setor de rochas ornamentais e de revestimento ao final do século XX no país, tendo um considerável aumento nos anos 2000.

O setor de rochas ornamentais teve um incremento em escala global nas décadas de 80 e 90 com o surgimento e aperfeiçoamento de novas tecnologias, como a politriz automática e a aplicação de abrasivos sintéticos de resina nesta etapa do beneficiamento. Experimentou-se também a evolução das peças com o diamante como elemento de corte à base de resina epóxi, permitindo que um rol de novos materiais rochosos, anteriormente não utilizados para fins ornamentais, tivessem condições de serem beneficiados (ALENCAR, 2013). Entretanto, Paraguassú *et al.*, (2004) observa que mesmo com a abertura do comércio da década de 90, se investiu pouco em tecnologia e produção científica na indústria brasileira, se comparado aos principais concorrentes estrangeiros.

Com base nesse cenário, alguns estudos tem tido como objetivo o aprimoramento do conhecimento científico sobre o processamento de rochas ornamentais. Em relação ao beneficiamento secundário (polimento), tem-se conduzido simulações laboratoriais deste processo, em escala real, com análises otimizadas do desgaste, por meio da avaliação quantitativa de parâmetros de rugosidade e brilho (CAMARGO, 2013; ALMEIDA, 2014; BOLONINI & SILVEIRA, 2015). Porém, ainda existem assuntos a serem estudados nestas operações que poderiam elucidar melhor os fenômenos de interação entre rocha, abrasivo e condições operacionais.

Nesse contexto, foi desenvolvido pelo Centro de Tecnologia Mineral um rebolo abrasivo tendo como matriz a resina poliuretana de mamona (patente INPI N° 1020120321572, de 17/12/2012) tendo o carbeto de silício verde como elemento de corte. A resina se constitui em um polímero de estrutura uretana bicomponente, composto por um pré-polímero e um polioliol, ambos obtidos por modificação do óleo da mamona, usando técnicas especiais de ativação uretana. O custo total de um rebolo a base de resina epoxídica é compreendido por 20% de custos com a matriz, 70% com o elemento abrasivo (diamante) e 10% com demais gastos. E, devido ao seu mau desempenho sustentável, uma vez que esta contém as substâncias bisfenol A e epícloridrina em sua composição (elementos nocivos à saúde humana segundo Bezerra *et al.*, (2012)), a confecção de um abrasivo a base de poliuretana de mamona com o carbeto de silício verde pode resultar numa alternativa econômica e também sustentável, uma vez que se trata de um produto de toxicidade zero, sendo um diferencial mercadológico para o setor. Leitão e Silveira (2014) constataram o bom desempenho do rebolo de resina vegetal, tanto nos parâmetros de resistência à abrasão quanto no acabamento final das chapas, confirmando assim sua viabilidade técnica

Porém, há diversas questões pertinentes a combinação mais eficiente entre a matriz e o elemento de corte que esta carrega. Turchetta (2003) descreve que para que se haja o melhor aproveitamento possível do abrasivo, a relação de desgaste da matriz e das partículas de corte, sejam os rebolos diamantados, magnesianos ou outra natureza, deve ser íntima a tal ponto que ao passo que acontece o esfacelamento das partículas de corte a matriz vá sendo consumida na mesma proporção. Fazendo com que novas partículas abrasivas afluam de acordo que o compósito vai perdendo massa, não permitindo assim que estas percam seu poder de corte durante o processo. Dessa forma, uma liga muito mole em relação ao elemento de corte usado, fará com que essas partículas se desprendam do compósito antes de elas realizarem seu trabalho por completo. O contrário também seria prejudicial, quando a liga é muito dura há a planificação da superfície, fazendo com que os elementos abrasivos percam seu poder de corte. Portanto, a matriz deve sempre ter uma resistência adequada ao tipo de elemento de corte que a acompanha.

A influência dessa relação descrita por Turchetta (2003) foi constatada por Seraco & Silveira (2015). De acordo com seus estudos, os abrasivos a base de resina de mamona não tiveram resultados tão positivos quanto ao parâmetro de brilho desejado.

2. OBJETIVOS

O objetivo do presente estudo é padronizar uma metodologia de confecção de rebolos abrasivos, à base de resina poliuretana de mamona e SiC verde como elemento abrasivo, que apresente os melhores resultados dos parâmetros de moldagem: cura, expansão e disposição dos grãos na matriz.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Foi desenvolvida uma nova liga composta pela resina vegetal referida, mas com a incorporação de uma carga de carbeto de silício preto (SiC) e sílica da cinza de casca de arroz (SCA) (#1200) objetivando o aumento da resistência físico-mecânica da mesma. A definição do melhor traço entre os componentes da resina (poliol e pré-polímero) e a proporção de carga (SiC preto e SCA #1200), definida a partir do ensaio de resistência ao desgaste “*Taber Test*”, apresentaram um desempenho satisfatório para ser utilizada como matriz em rebolos de polimento. Dessa forma, foram utilizados três diferentes procedimentos para que se chegasse aos melhores resultados de expansão e homogeneização na confecção do compósito. Nos três métodos, as quantidades de resina e cargas são iguais m massa. Os passos básicos são vistos na Figura 1.

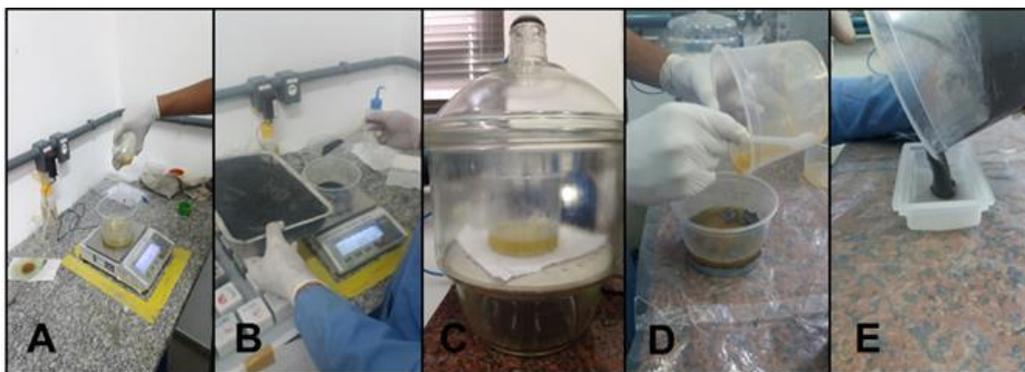


Figura 1: Pesagem dos materiais (A e B), câmara de vácuo (C), mistura da resina e cargas (D) e a disposição nos moldes (E).

1º Procedimento Metodológico

Inicialmente, pesou-se os componentes da resina em suas devidas proporções (pré-polímero 1:1.2 poliol) para que a mistura fosse homogeneizada manualmente por 2 minutos de forma constante e lenta para posteriormente serem levados ao vácuo por mais 10 minutos. Esse tempo na pressão negativa objetiva a retirada máxima das bolhas geradas devido o CO₂ liberado na reação da polimerização.

Após a retirada do vácuo, a resina foi colocada no mesmo recipiente que se encontravam as cargas (guardadas e pesadas em temperatura ambiente) e foram homogeneizadas também de forma lenta e constante. Logo após, a mistura foi depositada no molde, fechada e guardada para o processo de cura completa (aproximadamente 15 dias). Nesta metodologia foi usado o elemento de corte na granulometria 24 *mesh*.

2º Procedimento Metodológico

A segunda sistemática usada na moldagem dos rebolos envolveu a retirada da umidade higroscópica existente nas cargas. Esta ocorreu por meio da secagem das cargas à 100 °C por um período de 24 horas antes do processo de confecção. Assim, os materiais foram pesados e entraram no processo de mistura com a menor umidade possível. Nesta metodologia, o tratamento com a resina foi o mesmo da anterior e o tamanho do elemento abrasivo usado era de 120 *mesh*.

3º Procedimento Metodológico

Objetivando melhorar ainda mais os resultados da segunda metodologia empregada, foi prolongado o tempo de espera para a reação da polimerização. Neste caso, as cargas foram também secas antes do processo de confecção. Porém, aumentou-se o tempo da resina no vácuo e fora dela, ou seja, após a mistura manual por 2 minutos, a resina permaneceu 15 minutos na pressão negativa, e quando retirada, aguardou-se mais 2 minutos para misturá-la com as cargas sólidas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As metodologias de confecção dos rebolos foram guiadas de acordo com os resultados de cura, expansão e disposição dos grãos abrasivos na matriz, portanto, estas foram modificadas ao passo que os resultados obtidos não eram satisfatórios.

No primeiro procedimento, os corpos de provas tiveram resultados convincentes quanto a distribuição dos grãos, porém notou-se uma demasiada expansão de volume no compósito (Figura 2).



Figura 2: Expansão da reação de polimerização no procedimento 1.

No segundo procedimento, os resultados já foram melhores que a primeira tentativa. Neste caso, devido à retirada da umidade higroscópica das cargas, os corpos de prova apresentaram expansão e distribuição relativamente satisfatória (Figura 3).



Figura 3: Resultados do procedimento 2.

O terceiro método proporcionou uma melhora considerável nos resultados de expansão comparando-se ao anterior (Figura 4). Foi possível perceber que para a quantidade de resina trabalhada, 15 minutos no vácuo gerou praticamente a total eliminação das bolhas de CO₂. O tempo mostrou-se ideal para uma reação completa, nas devidas proporções trabalhadas.



Figura 4: Resultados do procedimento 3. Notar o pequeno volume de expansão da peça.

5. CONCLUSÕES

Ao final da realização dos diferentes procedimentos, pode-se observar certas características que influenciam diretamente nos parâmetros analisados. Em todos os procedimentos adotados os corpos de prova apresentaram cura completa em até 15 dias. Quanto à distribuição das partículas (característica diretamente proporcional à relação carga/resina), os rebolos apresentaram distribuições homogêneas. Contudo, o fator preponderante no trabalho é a expansão resultante da reação de polimerização. Notou-se que a umidade higroscópica presente nas cargas é suficiente para influir na expansão, mostrando assim a importância de se eliminá-la. Porém, devidos às características de produção em escala industrial, sabe-se que a secagem prévia dos materiais será uma etapa adicional o que aumentará os custos de produção do rebole. Pensando nisso, analisou-se também a influência do tempo que a resina permanece no vácuo, onde há a sucção do CO₂ gerado. Neste caso percebeu-se que, nas quantidades trabalhadas, são necessários 15 minutos nesse processo para que haja sucção completa. Para trabalhos futuros sugere-se testar tais abrasivos no simulador de polimento de rocha (SPR).

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao orientador Leonardo Silveira e ao doutorando Phillippe Almeida pela dedicação, a toda equipe do CETEM pelo apoio, ao CNPq pela bolsa concedida aos meus pais pelo incentivo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALENCAR, C. R. A. **Manual de caracterização, aplicação, uso e manutenção das principais rochas comerciais no Espírito Santo: rochas ornamentais**. Instituto Euvaldo Lodi - Regional do Espírito Santo. Cachoeiro de Itapemirim/ES: IEL, 2013.
- ALMEIDA, P. F. **Estudo comparativo de polimento de “granitos” com diferentes tipos de abrasivos**. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia da Universidade de São Paulo. São Carlos, 2014.
- BEZERRA, M. R.; SCHIAVINI, J. A.; RODRIGUES, W. C.; PEREIRA, C. S. S. P. Bisfeno A: Sua Utilização e a Atual Polêmica em Relação aos Possíveis Danos à Saúde Humana. **Revista Eletrônica TECCEN**. Vassouras, v. 5, n. 1 p. 37-46. 2012.
- BOLONINI, T. M.; SILVEIRA, L. L. L. Teste de polimento para rochas ornamentais silicáticas: métodos e resultados preliminares. IV JORNADA DE CAPACITAÇÃO INTERNA - CETEM, Rio de Janeiro. 2015.
- CAMARGO, J. L. **Estudo da influência das propriedades petrográficas na qualidade do polimento de rochas ornamentais em politriz semi-automática**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista - Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro. 2013.

- LEITÃO, V. M. F. e SILVEIRA, L. L. L. Ecoabrasivo confeccionado com resina vegetal e carbetto de silício: uma inovação para o setor de rochas ornamentais. XIX JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA. Rio de Janeiro. Anais CETEM. 2014.
- PARAGUASSÚ, A. B.; RODRIGUES, J. E.; RIBEIRO, R. P.; SILVEIRA, L. L. L. Considerações sobre o desgaste abrasivo no beneficiamento de rochas ornamentais. In: XLII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, Araxá, Minas Gerais (Brasil). 2004.
- SERACO, I. P. e SILVEIRA, L. L. L. Medição Do Desgaste Abrasivo De Resina Vegetal Por Meio De Ensaio Taber. XXIII JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA. Rio de Janeiro. Anais CETEM. 2015.
- TURCHETTA, S. **Tecnologie di Lavorazione Delle Pietre Naturali**. Tese de Doutorado-Engenharia Industrial. Università Degli Studi di Cassino, Italy. 261p, 2003.

CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E TEXTURAIS DOS GRÃOS DE ZIRCÃO DE CORPOS PEGMATÍTICOS DA PROVÍNCIA PEGMATÍTICA DE SÃO JOÃO DEL REI, MINAS GERAIS.

CHEMICAL AND TEXTURAL FEATURES OF ZIRCON GRAINS FROM SÃOJOÃO DEL REI PEGMATITIC PROVINCE, MINAS GERAIS.

Vivian Fernandes Moutinho

Aluna de Graduação de Geologia, 7º período, UFRJ
Período CNPq: agosto de 2015 a julho de 2017
vivianfmoutinho@gmail.com

Reiner Neumann

Orientador, geólogo, D.Sc.
rneumann@cetem.gov.br

Ciro Alexandre Ávila

Orientador, geólogo, D.Sc.
avila@mn.ufrj.br

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo a caracterização química e textural de grãos de zircão dos pegmatitos da Província Pegmatítica de São João del Rei, Minas Gerais, visando a identificação de elementos terras raras (ETR) em sua estrutura e a identificação das principais diferenças entre os grãos. Foram coletados aproximadamente 20 kg de material saprolítico de 16 corpos pegmatíticos, sendo que as amostras foram deslamadas e seus minerais pesados concentrados em bateia. No laboratório, o concentrado da bateia foi separado no iodo de metileno (com densidade 3,32 kg/L). O produto afundado foi separado por susceptibilidade magnética, utilizando-se ímã de ferrite e separador magnético isodinâmico Frantz em diferentes intensidades de campo magnético. Os diferentes produtos foram caracterizados em estereomicroscópio binocular. Os grãos de zircão foram separados, embutidos em resina e polidos para serem analisados por MEV/EDS. No estereomicroscópio foram reconhecidos dois grupos de grãos de zircão. O primeiro grupo apresenta grãos euédricos com aproximadamente 0,2 mm, que ocorrem em todos os produtos da separação magnética e apresentam faces lisas com inclusões de minerais opacos. No MEV, esses grãos possuem composição homogênea, apresentando teores de Hf de 2,5%, Al de 0,1 e 2,0% e Fe em torno de 0,7%. A presença de ETR nestes grãos é incomum. No entanto, foi identificada a presença de Nd (até 0,7%) e Ce (até 0,6%). O segundo grupo é composto por grãos euédricos e subédricos, de dimensões entre 0,2 e 1 mm, que ocorrem principalmente nas frações de menor susceptibilidade magnética. Sua cor varia entre bege, cinza, vermelho e laranja, e suas faces são irregulares. Apresentam altos teores de Hf, variando entre 4 e 14,6%, e as porções mais alteradas dos grãos são caracterizadas pela presença de Ca, Fe, Al, Nb, Th e U, assim como Y (até 9,5%) e ETR pesados, onde se destaca o Gd (até 2,0%).

Palavras chave: zircão, pegmatito, elementos terras raras.

ABSTRACT

This work aims at the chemical and textural characterization of zircon grains from pegmatites from the São João del Rei Pegmatitic Province, Minas Gerais State, focusing on the presence of rare earth elements in zircon crystalline structure and on the main differences between grains. Nearly 20 kg of saprolitic samples from 16 pegmatitic bodies were sampled and concentrated during field work. The concentrate of heavy minerals was processed in the laboratory by methylene iodide (S.G. = 3.32 kg/L). The products were subjected to a hand magnet, to remove ferromagnetic minerals, and to a Frantz electromagnetic separator, in order to facilitate the distinction of mineral species under the stereomicroscope. Each product was characterized in the stereomicroscope according to its mineralogy and zircon grains were separated to be analyzed by SEM/EDS. Two distinct groups of zircon grains were recognized under the stereomicroscope. The first one is represented by euhedral grains, measuring approximately 0.2 mm, occurs in all products, show smooth faces and several inclusions. Under SEM/EDS, the grains showed relatively homogeneous composition, with Hf levels of 2.5%, Al between 0.1 and 2.0% and Fe around 0.7%. The REE content is low, with maximum levels of 0.7% of Nd and 0.6% of Ce. The second group is euhedral to subhedral, with dimensions varying from 0.2 to 1 mm, occur mostly in less susceptible magnetic products and show rough faces. These grains display relatively high levels of Hf (up to 14.6%) and the most altered regions are characterized by the occurrence of Ca, Fe, Al, Nb, Th and U, as well as relatively high grades of Y, reaching up to 9.5%, and of heavy REE, with Gd levels achieving 2.0%.

Keywords: zircon, pegmatite, REE.

1. INTRODUÇÃO

A Província Pegmatítica de São João del Rei está localizada na porção sul do estado de Minas Gerais, mais precisamente entre as cidades de Ibituruna e Resende Costa, e compreende diversos corpos pegmatíticos mineralizados em Sn-Nb-Ta.

Os ETR englobam os elementos pertencentes ao grupo dos lantanídeos, juntamente ao Sc e Y. Sua demanda aumentou consideravelmente nos últimos anos, devido ao uso desses elementos como componentes essenciais em novas tecnologias (Hatch, 2012). São comumente encontrados em carbonatitos e pegmatitos, principalmente em minerais como a monazita e o xenotímio.

Zircão ($ZrSiO_4$) é um mineral comum em pegmatitos e é um importante carreador de elementos terras raras pesados (ETRP) e de Hf, que se acomodam principalmente no sítio originalmente ocupado pelo Zr (Hoskin, 2003). O zircão é um mineral comum nos pegmatitos da Província Pegmatítica de São João del Rei, sendo identificada até mesmo a presença de zircão hafnífero (Pereira *et al.*, 2004). Por acomodar ETRP em sua estrutura, o zircão pode apresentar importância econômica, correspondendo, portanto, ao objeto de estudo do presente trabalho.

2. OBJETIVOS

Esse trabalho tem por objetivo a caracterização de grãos de zircão de diversos corpos pegmatíticos localizados na Província Pegmatítica de São João del Rei, visando identificar a presença de ETRP neste mineral e definir as principais características morfológicas e químicas dos principais grupos de grãos de zircão.

Este trabalho integra o projeto “Caracterização tecnológica dos minérios e rejeitos dos pegmatitos da Mina do Volta Grande em São João del Rei, Minas Gerais, visando recuperação de minerais de terras raras como subprodutos” (edital MCTI/CNPq/CT-Mineral 76/2013).

3. METODOLOGIA

Foram coletados aproximadamente 20 kg de material saprolítico de cada um dos 16 corpos pegmatíticos amostrados. Cada amostra foi deslamada, peneirada e concentrada em bateia. No laboratório, os concentrados de bateia foram processados em ultrassom, visando a eliminação de partículas finas e impurezas. Posteriormente, foram separados em meio denso, sendo utilizado o líquido iodeto de metileno (com densidade 3,32 kg/L). O material afundado passou por separação por susceptibilidade magnética utilizando-se ímã de ferrite e separador magnético isodinâmico Frantz, regulado com as seguintes correntes: 0,3, 0,5, 0,6, 0,8, 1,0, 1,5 e 2,0 A. Cada produto foi analisado individualmente em estereomicroscópio Zeiss, sendo que grãos de zircão foram separados e embutidos em resina epóxi para confecção de seções polidas que foram recobertas com carbono e analisadas num microscópio eletrônico de varredura (MEV – FEI Quanta 400) acoplado a um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDS – Bruker Nano Esprit 800), operado a 20 kV e spot size 5. Nesta etapa, foram feitas análises químicas pontuais nos grãos de zircão e em suas inclusões sólidas, além da captura de imagens de elétrons retro-espalhados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No estereomicroscópio, foi observado que o zircão ocorre em maior abundância nos produtos magnéticos a 2,0 A e não-atraíveis ao Frantz. Em alguns corpos, grãos de zircão de pequenas dimensões e com inclusões de minerais opacos também ocorrem nos produtos de menor susceptibilidade ao Frantz (Tabela 1). Porém, neste caso, usualmente representam menos de 1% do produto, sendo classificados como mineral traço (Tr).

Tabela 1: Concentração do zircão nos diversos produtos do Frantz. Valores expressos em porcentagem de estimativa visual de área.

Amostra	0,3 A	0,5 A	0,6 A	0,8 A	1,0 A	1,5 A	2,0 A	N.A.
VG-01	-	-	-	-	10%	40%	24%	Tr
VG-02	-	-	-	-	25%	94%	25%	2%
VG-03	-	2%	Tr	Tr	5%	83%	96%	55%
VG-04	Tr	-	-	-	35%	5%	70%	95%
VG-05	-	Tr	Tr	Tr	Tr	5%	73%	15%
VG-06	-	-	-	-	-	-	1%	7%
VG-07	Tr	Tr	-	Tr	Tr	88%	99%	76%
VG-08	Tr	-	-	Tr	-	-	50%	50%
VG-09	-	-	2%	-	1%	70%	100%	100%
VG-10	-	-	-	30%	-	35%	100%	90%
VG-11	-	-	-	-	-	-	-	40%
VG-12	8%	15%	20%	7%	8%	10%	25%	50%
VG-13	-	-	-	-	-	35%	Tr	15%
VG-14	-	1%	-	-	-	-	20%	70%
VG-15	-	-	-	-	-	55%	100%	60%
VG-16	-	-	-	-	Tr	65%	99%	94%

Foram reconhecidos dois principais grupos de grãos de zircão em estereomicroscópio, classificados como Grupo I e Grupo II. O Grupo I (Figura 1A) é composto por grãos euédricos que ocorrem em todos os produtos, com aproximadamente 0,2 mm. Possuem faces lisas, inclusões de minerais opacos e variam de incolor a laranja e marrom. O Grupo II (Figura 1B) compreende grãos euédricos a subédricos presentes nos produtos atraídos a 2,0 A e não-atraível, com faces irregulares, dimensões entre 0,2 e 1 mm e coloração bege, cinza, vermelha e laranja.

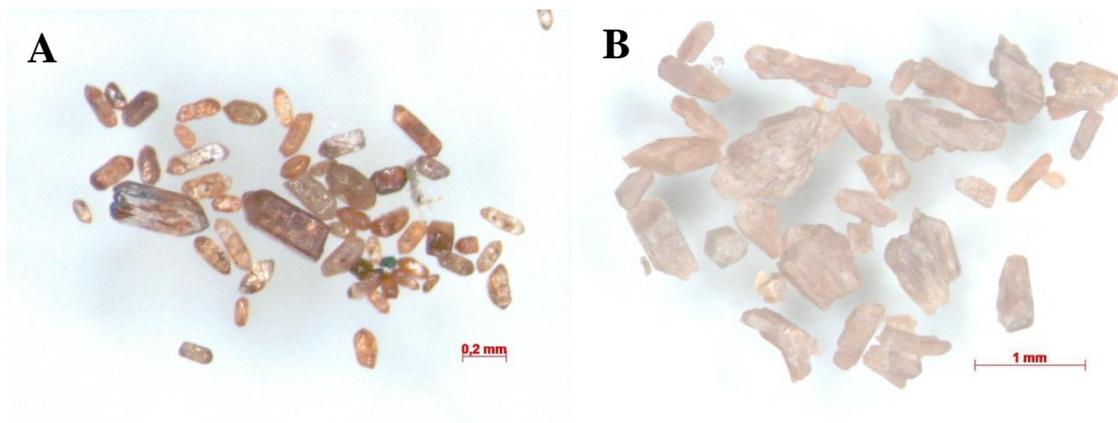


Figura 1: **A)** Grãos de zircão do Grupo I em estereomicroscópio. **B)** Grãos de zircão do Grupo II, apresentando geminação em forma de leque.

Em MEV/EDS foram reconhecidas características marcantes de cada grupo separado em estereomicroscópio. O Grupo I possui aspecto homogêneo na imagem de elétrons retroespalhados (Figura 2A), representando homogeneidade na composição química dos grãos, o que foi confirmado pela obtenção de análises químicas pontuais em diversas regiões do mesmo grão. Os teores de Hf não ultrapassaram 2,5% e regiões levemente alteradas nas bordas dos grãos e em fraturas apresentaram teores de Al entre 0,1 e 2,0% e de Fe de aproximadamente 0,7%. Já o Grupo II apresenta aspecto heterogêneo e irregular (Figura 2B), provocado por zoneamento oscilatório, inclusões, porosidade e metamictização. O zoneamento oscilatório é marcado pela variação entre os teores de Hf, Ca, Fe e Al.

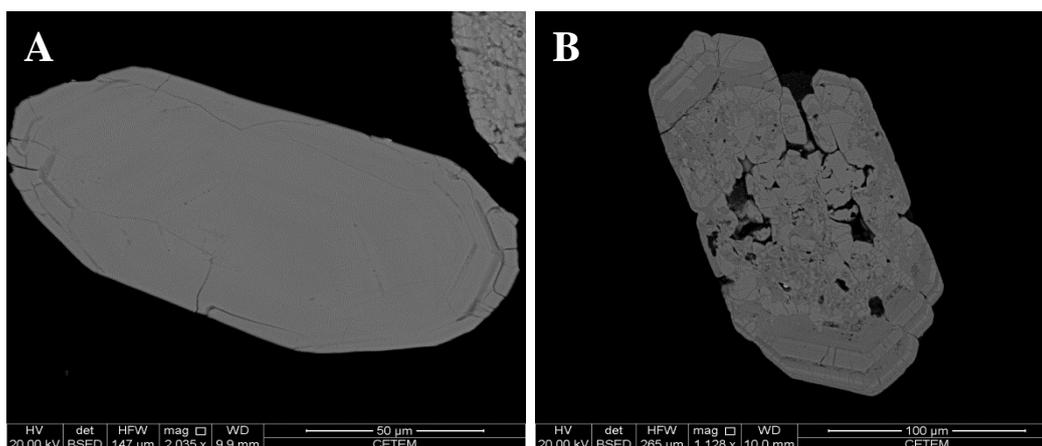


Figura 2: Imagens de elétrons retroespalhados em seções polidas de grãos de zircão obtidas em MEV. **A)** Grão de zircão homogêneo, com bordas levemente enriquecidas em Fe. **B)** Grão de zircão com zoneamento oscilatório nas bordas e centro alterado por processos metamíticos.

As regiões com tons de cinzas mais claros são enriquecidas em Hf, alcançando até 14,6% em massa deste elemento. Já as regiões mais escuras, aparentemente alteradas, são enriquecidas em Ca, Fe, Al, Nb, Th, U e ETR. Os ETR encontrados nos grãos de zircão foram Ce, Dy, Er, Gd, La, Nd, Sc, Sm, Y e Yb (Tabela 2). Entre estes, o Y foi o que apresentou os maiores teores, alcançando até 10,0%, e uma média de 1,1% em massa em mais de 900 análises pontuais. No entanto, a presença de Y foi observada principalmente nas porções mais alteradas dos grãos. O Ce é o segundo ETR mais abundante, alcançando até 3,1% e ocorrendo preferencialmente nas amostras VG-02, VG-05 e VG-15. Os teores de Dy chegaram a 2,1%, sendo que este elemento se apresentou mais uniformemente nas diversas amostras. O La é o ETR presente menos abundante, com teores máximos de 0,4% enquanto o Er, Gd, Nd, Sm e Yb apresentaram máximos entre 0,7 e 1,7%. O conteúdo de Scalcança até 1,2% e este elemento ocorre principalmente nas amostras VG-05 e VG-10.

Tabela 2: Mínimos, máximos e médias dos teores de cada ETR nos grãos de zircão. Valores expressos em porcentagem de massa normalizada a 100%, obtidos em MEV/EDS.

(n = 920)		La	Ce	Nd	Sm	Gd	Dy	Er	Yb	Sc	Y
Grupo I (77)	Min	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Máx	0.0	3.1	0.9	0.0	0.6	1.4	0.0	0.7	1.0	6.5
	Média	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.3
Grupo II Partes claras (476)	Min	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Máx	0.0	1.4	0.0	0.0	1.1	1.5	0.0	0.2	0.3	6.8
	Média	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2
Grupo II Partes escuras (367)	Min	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Máx	0.4	2.3	1.7	0.9	1.4	2.1	0.7	1.3	1.2	10.0
	Média	0.0	0.2	0.0	0.1	0.1	0.3	0.0	0.1	0.1	2.8

5. CONCLUSÕES

Os teores de Hf encontrados não são suficientes para enquadrar este mineral no campo do zircão hafnífero, mas podem atingir altos valores, alcançando até 14,6% em massa. Os conteúdos consideráveis de ETR estão restritos às regiões alteradas dos grãos do Grupo II, com teores de Ce de 2,3% e Y chegando a 10%.

6. AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e aos meus orientadores, Reiner Neumann e Ciro Alexandre Ávila, pela paciência, conhecimentos compartilhados e incentivos ao longo do trabalho. Aos outros bolsistas do projeto e aos técnicos do CETEM gostaria de agradecer pela convivência e pela disposição em ajudar nas mais diversas etapas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- HATCH, G. P. Dynamics in the global market for rare earths. *Elements*, v. 8, n. 5, p.341-346 (2012).
- HOSKIN, Paul WO; SCHALTEGGER, Urs. The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, v. 53, n. 1, p. 27-62, (2003).
- NEUMANN, R.; SCHNEIDER, C.L.; ALCOVER-NETO, A. **Caracterização Tecnológica de Minérios**. In: LUZ, A. B. et al. (Eds). Tratamento de Minérios. 4 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, 2004, p.55-106.
- PEREIRA, R. M., NETTO, A. M., ÁVILA, C. A., BARRUETO, H. R., NEUMANN, R., & ATENCIO, D. Zirconiferous hafnon and hafniferous zircon from São João del Rei, Minas Gerais, Brazil. *International Congress on Applied Mineralogy*, 8, Extended Abstract, p. 919-921, (2004).