



VII Jornada PCI ANAIS

07 de novembro de 2018

Rio de Janeiro - RJ

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

Gustavo Zarif Frayha

Diretor de Gestão das Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

Isabela Sbampato Batista de Paula

Coordenadora-Geral Substituta das Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Fernando Antonio Freitas Lins

Diretor

Durval Costa Reis

Coordenador de Administração - COADM

Robson de Araújo D'Ávila

Coordenador de Planejamento, Gestão e Inovação - COPGI

Claudio Luiz Schneider

Coordenador de Processamento e Tecnologias Mineraias - COPTM

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA

Francisco Wilson Hollanda Vidal

Coordenador do Núcleo Regional do Espírito Santo - CONES

José Antônio Pires de Mello

Coordenador de Análises Mineraias - COAMI

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

**VII JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO
INSTITUCIONAL**

Inovação para a Competitividade da Indústria Mineral

ANAIS

Rio de Janeiro, 6 e 7 de novembro de 2018

Copyright © 2018 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 DA VII JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO INSTITUCIONAL

Organizadora e Editora

Dra. Marisa Bezerra de Mello Monte

Comissão PCI/CETEM

Marisa Bezerra de Mello Monte – presidente
Robson Araújo D'Ávila – coordenador do programa
Arnaldo Alcover Neto – membro
Ysrael Marrero Vera – membro
Herywelton Antonio Vilela da Mata – membro

COMISSÃO AVALIADORA EXTERNA

Achiles Junqueira Bourdot Dutra – UFRJ (coordenador)
Iranildes Daneial dos Santos – ITV/VALE
Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza – PUC-Rio
Fabiano Richard Leite Faulstich – Museu Nacional/UFRJ

COMISSÃO AVALIADORA INTERNA

Adelson Antônio de Castro – CETEM (coordenador)
Diogo Simas Barnardes Dias – CETEM
Sandy Sampaio Videira – CETEM

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

Rodrigo Augusto e Silva

CATALOGAÇÃO NA FONTE

Ana Maria Silva Vieira de Sá
CRB7 3982

Informações:

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

Jornada do Programa de Capacitação Institucional (7.: 2018: Rio de Janeiro)
Anais da VII Jornada do Programa de Capacitação Institucional – PCI / Marisa
Bezerra de Mello Monte (Coord.). __Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018.
193 p.: il. (Jornada do Programa de Capacitação Institucional, 7).
1. Pesquisa Científica. 2. Ciência e Tecnologia. I. Centro de Tecnologia Mineral.
II. Monte, Marisa Bezerra de Mello (Coord.). III. Título.

ISBN 978-85-8261-098-5

CDD- 001.4

APRESENTAÇÃO

A Jornada do Programa de Capacitação Institucional (PCI) do CETEM é um evento de caráter técnico-científico, realizado anualmente, a partir de 2015. Tem como objetivo apresentar e divulgar, à comunidade científica, parceiros e empresas os projetos em desenvolvimento ou desenvolvidos por bolsistas do CETEM, que são pesquisadores do Programa.

Nos dias 6 e 7 de novembro de 2018 foi realizada a VII Jornada PCI e ora apresentamos os Anais da VII Jornada do Programa de Capacitação Institucional do CETEM. Essa jornada foi promovida pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM-RJ) na sala Prof. Dias Leite (apresentações orais) e no hall principal do CETEM-RJ (seções pôsteres). São 26 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.

Destacamos que no período 2017/2018 o programa PCI do CETEM contou com 28 (vinte e oito) bolsistas que possuíam a seguinte qualificação: 14% doutores; 25% mestres; 25% graduados e 36% técnicos de nível médio.

Durante a VII JPCI, as pesquisas realizadas pelos bolsistas DTI de nível A, B e C do CETEM foram divulgadas à comunidade na forma de 15 comunicações orais públicas. Uma comissão de avaliação externa composta por: Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra (COPPE/UFRJ); Dra. Iranildes Daniel dos Santos (ITV/VALE); Prof. Rodrigo Fernandes Magalhães de Souza (PUC-Rio); e Prof. Fabiano Richard Leite Faulstich (Museu Nacional /UFRJ) escolheram dois destaques entre as apresentações orais, um tecnológico e outro científico.

Os bolsistas DTI de nível D e E apresentaram suas pesquisas em 11 pôsteres. Uma comissão de avaliação interna do CETEM composta pelos pesquisadores: Adelson Antônio de Castro; Diogo Simas Bernardes Dias e Sandy Sampaio Vieira selecionaram dois destaques entre os trabalhos apresentados em forma de pôster por bolsistas com graduação e técnicos de nível médio.

Os melhores trabalhos da VII JPCI/CETEM de acordo com a banca avaliadora externa foram:

➤ Destaque Tecnológico

"ESTUDOS PRÉ-NORMATIVOS DE CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA PARA ROCHAS ORNAMENTAIS AGLOMERADAS", apresentado por Abiliane de Andrade Pazeto e supervisionado por Francisco Hollanda.

➤ Destaque Científico

"ESTUDOS DE SEPARAÇÃO DE TERRAS-RARAS POR BIOSORÇÃO DE La E Sm", apresentado por Nice Vasconcellos Coimbra e supervisionado por Ellen Giese.

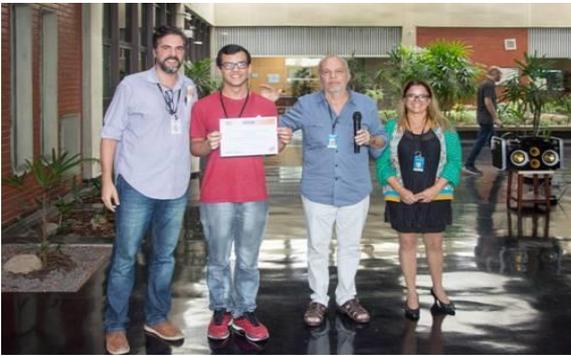
Os melhores trabalhos da VII JPCI/CETEM de acordo com a banca avaliadora interna foram:

➤ Destaque entre os Graduados

"ESTUDO DAS TÉCNICAS HIDROMETALÚRGICAS PARA A PRODUÇÃO DE COMPOSTOS TERRA-RARAS", apresentado por Frank da Silva Braga e supervisionado por Ysrael Marrero.

➤ **Destaque entre os Técnicos**

"DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS DE MINÉRIO DE FERRO UTILIZANDO FORNO DE MICRO-ONDAS PARA A DETERMINAÇÃO DE FERRO", apresentado por Lucilene Santana de Oliveira e supervisionado por Manuel Castro.



A comissão PCI/CETEM e a diretoria do CETEM parabenizam a todos os envolvidos pela dedicação e pelos excelentes trabalhos apresentados.

Fernando A. Freitas Lins
Diretor do CETEM

Marisa Bezerra de Mello Monte
Presidente da Comissão PCI/CETEM

Estudo de solubilização de ouro utilizando tiosulfato produzido por rota biotecnológica

Gold solubilisation Study using Thiosulphate out of biotechnological route

Thuanny Honório Soares

Bolsista Capacitação Institucional, Técnico em Química, IFRJ
tsoares@cetem.gov.br

Luis Gonzaga Santos Sobral

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

Resumo

Nos últimos anos, o uso de tiosulfato tem sido considerado a alternativa mais atraente ao cianeto na lixiviação de ouro, com muitas pesquisas sendo realizadas em todo o mundo. Isto se baseia, principalmente, na sua baixa toxicidade e à sua utilização potencial em minérios com elevados teores de carbono, sujeitos ao efeito "pregrobbing" e que não podem ser facilmente tratados por cianetização convencional. O processo de lixiviação com tiosulfato na extração de ouro vem sendo revisto em termos do mecanismo de lixiviação, da termodinâmica, e da estabilidade do tiosulfato e opções de recuperação de ouro. Esse trabalho tem como objetivo realizar um estudo de lixiviação de ouro utilizando tiosulfato produzido por rota biotecnológica foi feito, em um primeiro momento, um pré-tratamento no minério (bio-oxidação) que visou reduzir o teor de sulfeto mineral.

Palavras chave: Ouro, bio-oxidação, tiosulfato

Abstract

In recent years, thiosulphate has been considered the most attractive alternative to cyanide for leaching gold, with many investigations taking place around the world. This is primarily based on its low toxicity and its potential use on 'preg-robbing' carbonaceous ores that cannot be readily treated by conventional cyanidation. The thiosulphate leaching process for gold and silver extraction has been reviewed in terms of the leaching mechanism, thermodynamics, thiosulphate stability and gold recovery options. This work study of gold leaching using thiosulphate produced by biotechnological route, an initial pre-treatment in the ore (bio-oxidation) was made, which aimed at reducing the content of mineral sulphide.

Key words: Gold, bio-oxidation, thiosulphate

1. Introdução

A cianetação é uma técnica conhecida desde o final do século passado, 1887 e, até hoje, é o processo mais utilizado pela maioria das mineradoras do mundo. O cianeto, quando na presença de um agente oxidante, o oxigênio do ar atmosférico, tem a capacidade de oxidar e dissolver o ouro produzindo um sal solúvel à base de ouro, sódio e cianeto. Entretanto o cianeto de sódio é um composto altamente tóxico e pode ser letal ao homem e ao meio ambiente.

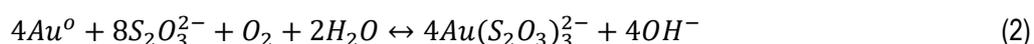
Diante desse cenário diversos estudos vêm sendo realizado visando o desenvolvimento de rotas tecnológicas, dentre os processos hidrometalúrgicos, que podem ser utilizados na extração de ouro, está a lixiviação com tiosulfato. Em escala industrial, o tiosulfato de sódio é produzido, principalmente, a partir de efluentes líquidos da fabricação do sulfeto de sódio ou corantes de enxofre. 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. Dentre os esforços que têm sido envidados pelo grupo de pesquisa em biohidrometalurgia do CETEM, no desenvolvimento de rotas alternativas para a extração de ouro, está a pesquisa que visa o desenvolvimento de um processo biotecnológico de produção de tiosulfato (Oliveira, 2018).

Nos processos biológicos de oxidação de compostos reduzidos de enxofre, o tiosulfato é produzido, como um intermediário de reação.

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

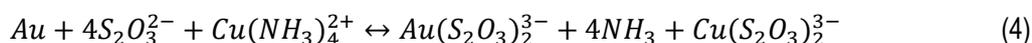
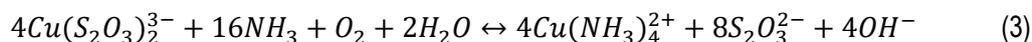


Em pH baixo (inferior a 4) o tiosulfato é instável e sua taxa de decomposição química depende da concentração. Nas culturas em ambiente limitado em tiosulfato, a taxa de decomposição química é insignificante em comparação à taxa de bio-oxidação do tiosulfato devido às baixas concentrações de substrato residual. Da mesma forma, se o ouro estiver presente no sistema, para formar um complexo estável com o tiosulfato, que reage com o ouro, na presença de oxigênio, antes de ser oxidado fazendo, dessa forma, com que o ouro em seu estado elementar (Au^0) seja solubilizado. O ouro se dissolve em solução alcalina de tiosulfato usando o oxigênio dissolvido como agente oxidante para formar o complexo com $Au(I)$, como mostra a Equação 2, a seguir.



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 $Au(I)$.

A taxa de dissolução depende das concentrações de tiosulfato e oxigênio e da temperatura. Essa taxa de lixiviação é aumentada na presença de cobre (*i.e.*, soluções amoniacaais de tiosulfato de cobre), como demonstrado por Zipperian *et al.*, 1986, que propuseram a seguinte reação (Equações 3 e 4):



Nos minérios que contêm elevados teores de sulfetos minerais, uma prática comum é realizar um pré-tratamento que pode ser a ustulação, lixiviação sob pressão ou bio-oxidação.

2. Objetivo

Avaliar a solubilização de ouro a partir da utilização de tiosulfato produzido por rota biotecnológica com controle analítico do processo.

3. Metodologia

O pré-tratamento do minério de ouro consistiu na bio-oxidação utilizando um micro-organismo capaz de oxidar ferro e compostos reduzidos de enxofre cultivado sob temperatura de 35°C. Esse tratamento teve como objetivo reduzir o teor de sulfeto mineral contido no minério, e, dessa forma, aumentar a eficiência do processo extrativo, visto que sulfetos minerais também reagem com o reagente utilizado na lixiviação do ouro.

Previamente ao ensaio de bio-oxidação foi feita a adaptação do micro-organismo a partir de subcultivos sucessivos nos quais se aumentava, gradativamente, a quantidade de minério de ouro enquanto se reduzia, na mesma proporção, a concentração de fonte solúvel de energia. Dessa forma, o micro-organismo se acostumou a utilizar, como fonte de energia, os sulfetos minerais contidos no minério. Uma vez adaptado, o cultivo foi utilizado no experimento de bio-oxidação que foi realizado em frasco Erlenmeyer contendo os sais básicos do meio de cultivo MKM [(NH₄)₂SO₄ 0,4 g.L⁻¹; MgSO₄.7H₂O 0,4 g.L⁻¹ e K₂HPO₄ 0,04 g.L⁻¹] dissolvidos em água destilada e com pH ajustado para na faixa de 1,7 a 1,8 com H₂SO₄. A esse sistema foi adicionado 10% p/v de minério de ouro. Os frascos foram incubados sob temperatura de 35°C e agitação orbital de 150 rpm, por um período de 21 dias. Como monitoramento do processo foram feitas medidas de pH e Eh, além das amostragens para análise das concentrações de Ferro e Sulfato.

Para os ensaios de lixiviação do ouro foi utilizado a rota biotecnológica; para tanto foi utilizado uma bactéria oxidante de enxofre, mais especificamente do gênero *Thiobacillus thioparus*.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Experimento de bio-oxidação

Durante os 28 dias de processo observou-se a contínua solubilização de ferro e de enxofre, conforme mostrado na Figura 1.

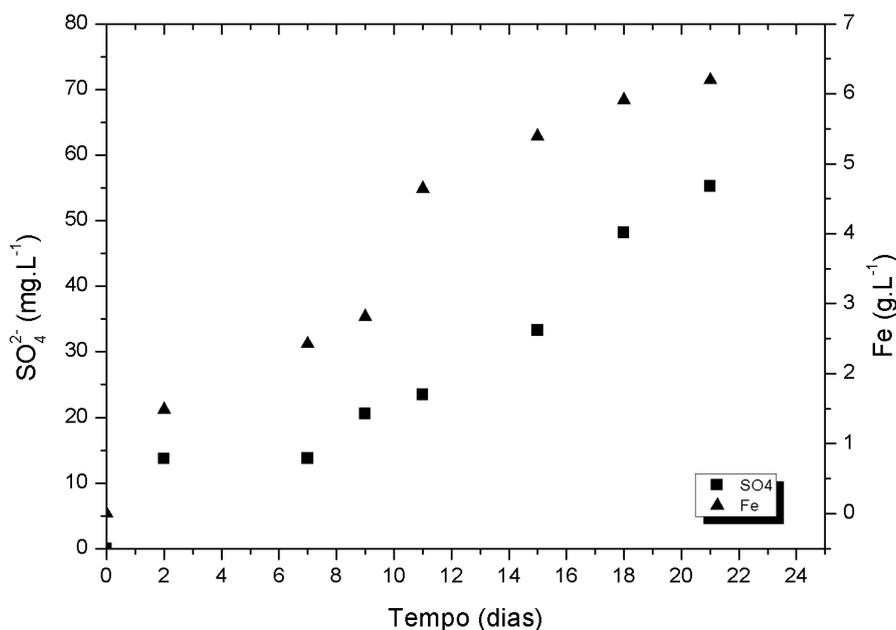
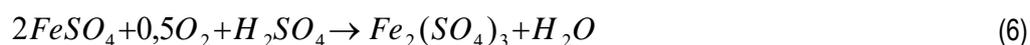
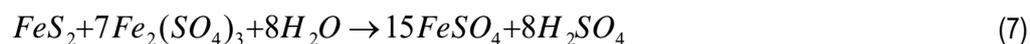


Figura 1. Solubilização de Ferro e de enxofre no experimento de bio-oxidação de minério de ouro.

Os micro-organismos oxidante de ferro promoveram a dissolução da pirita e da arsenopirita que compõem o minério em estudo, conforme mostra as Equações 5 e 6 (Oliveira, 2009).



O sulfato férrico, gerado a partir da Equação 6, é um eficiente agente lixiviante/oxidante, capaz de promover a dissolução de sulfetos minerais em geral, retornando ao estado ferroso, como mostra a Equação 7 (YAHYA e JOHNSON 2002).



A Figura 2 mostra a variação de pH ao longo do experimento. Nota-se a elevação do pH durante as primeiras 24 horas do seu início, sendo necessário adicionar uma quantidade de ácido equivalente a 24 kg de H₂SO₄ por tonelada de concentrado para ajustar o pH para 1,8.

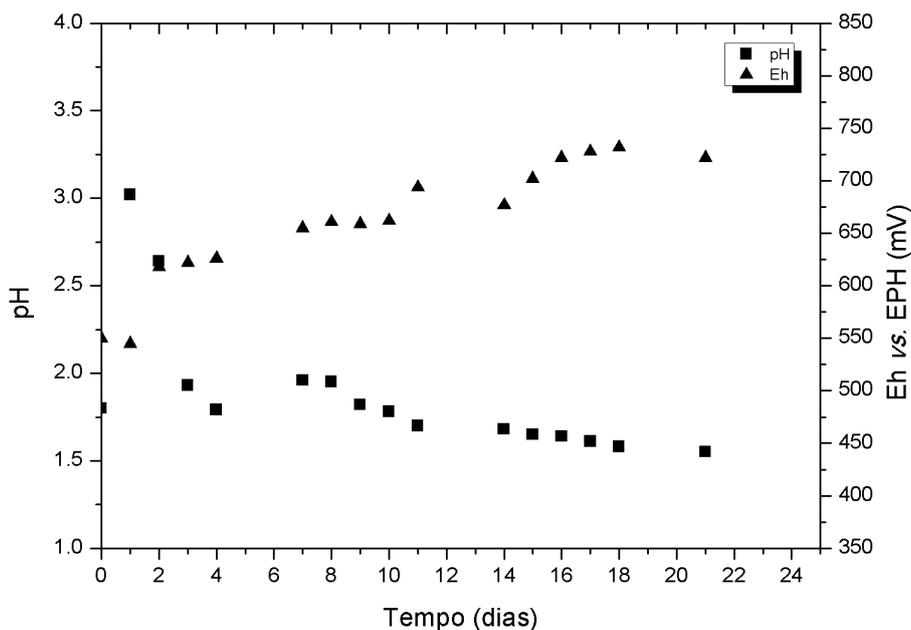


Figura 2. Variação de pH e de potencial redox no experimento de bio-oxidação de minério de ouro.

À medida que o processo oxidativo acontece, ocorre a geração de ácido no sistema reacional como consequência da reação de oxidação da pirita e, dessa forma, o pH se mantém em valores inferiores a 3,0 que é apropriado para evitar a precipitação de íons férricos que podem comprometer a eficiência do processo.

5. Conclusão

O micro-organismo oxidante de ferro utilizado no experimento de bio-oxidação foi capaz de solubilizar parte do ferro e do enxofre contido no minério na estrutura de sulfetos minerais. Com a redução do teor de sulfetos, foi possível perceber o aumento da eficiência do processo de extração de ouro.

6. Outras Atividades

Durante ao longo do ano várias atividades foram desenvolvidas no laboratório além do trabalho que foi proposto, dentre eles foram destacados os principais citados abaixo.

6.1 Projeto: “Lixiviação de minério aurífero: uma abordagem tecnológica” (Oliveira, 2018).

Este estudo avaliou o potencial do uso de uma cepa de *Thiobacillus thioparus* na lixiviação de um concentrado aurífero no qual os principais sulfetos minerais presentes são: pirita (FeS_2), pirrotita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$) e arsenopirita (FeAsS). Preliminarmente, foram realizados ensaios de bio-oxidação em frascos agitados para promover a dissolução dos sulfetos minerais. O sólido remanescente foi submetido ao processo de extração de ouro em ensaios nos quais foi utilizado enxofre elementar (S^0) como matéria prima para a produção de íons tiosulfato e, consequente solubilização do ouro contido por meio da formação de um complexo auro-tiosulfato $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. Os resultados foram satisfatórios e obteve-se um máximo de 28,08% de extração de ouro após 28 dias de lixiviação. Com a realização dos experimentos de lixiviação com tiosulfato gerado por rota biotecnológica e,

diretamente, no sistema reacional, conclui-se que existe a possibilidade de sua aplicação na extração de ouro, principalmente com a utilização de concentrados finamente cominuídos. Contudo, essa rota biotecnológica carece de estudos mais aprofundados, considerando, dentre outros parâmetros, o emprego de outras cepas bacterianas e a condução de experimentos de modo contínuo.

6.2 Organizações de Laboratório

Foi feita toda organização e inventario dos equipamentos e reagentes para o laboratório que ficou pronto após do incêndio.

6.3 Otimização de um método espectrofotométrico para quantificação de alumínio

Foram feitas otimizações de análises para teste de alumínio no qual foi utilizado o método analítico de espectrofotometria para a determinação do Al^{3+} presente, utilizando eriocromo cianina R. Esse método está sendo concluído para posteriormente ser publicado.

6.4 Estudo de análise de ferro para otimização de um método espectrofotométrico para quantificação de tiocianato

Esse método de análise está sendo pesquisado para fins de futuros projetos que será necessário a utilização, onde o objetivo é estudar as propriedades colorimétricas de dois sistemas de complexação para os íons, afim de avaliar a possibilidade de sua utilização na determinação espectrofotométrica do tiocianato.

7. Agradecimentos

O autor agradece ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela infra-estrutura, ao Programa Institucional de Bolsa de Capacitação Institucional – PCI/CNPq pela concessão da bolsa, ao meu supervisor Dr. Luis Sobral e a todos que contribuíram para a realização deste trabalho

8. Referências Bibliográficas

ABBRUZZESE C., FORNARI P., MASSIDDA R., VEGLIO F., **Ubal dini S. Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy**. Hydrometallurgy 1995;39:265e76.

FENG D., VAN DEVENTER J.S.J., **Leaching behaviour of sulphides in ammoniacal thiosulphate systems**. Hydrometallurgy 2002;63: 189e200

HILSON, G., MONHEMIUS, A.J. **“Alternatives to Cyanide in the Gold Mining Industry: What Prospects for the Future?”**, Journal of Cleaner Production, 2005.

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, A. D. N., SOBRAL, L. G. S., OLIVEIRA, D. M. Lixiviação de minério aurífero: uma abordagem biotecnológica = Gold ore leaching: a biotechnological approach. In: ANAIS DA JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 26. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018. 5p.

ZIPPERIAN, D., RAGHAVAN, S. & WILSON, J. P. (1986), Thiosulphate technology for precious metal recovery. *Presentation at 115th AIME Convention, New Orleans, March 1986.*

Caracterização química de amostras minerais e materiais afins: determinação de fluoreto em amostras do projeto **“Lítio” utilizando potenciometria** (eletrodo íon-seletivo)

Chemical characterization of mineral samples and related materials: determination of fluoride in **“Lithium”** project samples using potentiometry (ion-selective electrode)

Sônia da Silva

Bolsista de Capacitação Institucional, Técnica em Química

José Antônio Pires de Mello

Supervisor, Químico

Resumo

O método potenciométrico utilizando eletrodo íon-seletivo é considerado um dos mais seletivos para a determinação de fluoreto. Entretanto, a formação de complexos estáveis de fluoreto com cátions como alumínio e outros é considerada um dos mais sérios problemas. No presente trabalho, fluoreto foi determinado em amostras dissolvidas de espodumênio provenientes do projeto em desenvolvimento no CETEM intitulado “Lítio”. Uma solução de TISAB pH 5,5, contendo ácido cítrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e cloreto de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada para minimizar as diferenças de matrizes (variações de pH e de força iônica) entre os padrões da curva analítica e as amostras, bem como evitar a formação de complexos dos íons interferentes com fluoreto. Métodos de calibração externa e de adição-padrão foram utilizados para a quantificação de fluoreto. O material de referência certificado DC 86303 foi empregado para avaliar a exatidão dos métodos. Recuperações satisfatórias (93 - 105%) de fluoreto foram obtidas para todas as amostras e o MRC. A comparação dos resultados de concentração de fluoreto obtidos pelos dois métodos de quantificação, mediante o teste-t de Student, revelou que não houve diferenças significativas. Portanto, a determinação do analito pode ser realizada utilizando somente o método de calibração externa, que é mais simples e rápido.

Palavras chave: fluoreto, potenciometria, ácido cítrico, espodumênio.

Abstract

The potentiometric method using ion-selective electrode is considered one of the most selective for determination of fluoride. However, the formation of stable fluoride complexes with cations such as aluminum and others is considered one of the most serious problems. In the present work, fluoride was determined in dissolved samples of spodumene from the project under development in CETEM titled "Lithium". A solution of TISAB pH 5.5 containing 1.0 mol L^{-1} citric acid and 1.0 mol L^{-1} sodium chloride was used to minimize matrix differences (variations in pH and ionic strength) between the analytical curve standards and the samples, as well as avoid the formation of complexes of interfering ions with fluoride. External calibration and addition-standard methods were

used for the quantification of fluoride. The DC 86303 certified reference material was used to evaluate the accuracy of the methods. Satisfactory recoveries (93 - 105%) of fluoride were obtained for all samples and the CRM. Comparison of the fluoride concentration results obtained by the two methods of quantification, using Student's t-test, revealed that there were no significant differences. Therefore, the determination of the analyte can be performed using only the external calibration method, which is simpler and faster.

Keywords: fluoride, potentiometry, citric acid, spodumene.

1. Introdução

O Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) tem como missão institucional desenvolver tecnologia para o uso sustentável dos recursos minerais brasileiros. Nesse contexto, suas principais atividades concentram-se no domínio e aperfeiçoamento de operações unitárias das diferentes áreas do tratamento de minérios e da metalurgia extrativa, sempre considerando as questões da sustentabilidade. Paralelamente a essas técnicas que caracterizam a atividade fim do CETEM, várias outras áreas técnicas são necessárias ao Centro e impactam diretamente na sua missão. O Grupo de Química Analítica (GQA) da Coordenação de Análises Minerais (COAMI) é responsável pela caracterização química das amostras oriundas dos diferentes laboratórios de processamento mineral existentes no CETEM.

O Programa de capacitação Institucional (PCI) do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) vem sendo utilizado pelo GQA para apoiar os projetos de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação (PD&I) em desenvolvimento no CETEM e formar mão de obra especializada em caracterização química de amostras de minérios, concentrados e rejeitos, típicas dos setores mineiro e metalúrgico.

A primeira etapa de uma análise química por via úmida de amostras sólidas é a sua preparação. Geralmente, a preparação envolve quarteamento, mistura, moagem, peneiramento, cominuição e homogeneização e finalmente decomposição, que converte a amostra em uma forma adequada para que o analito seja determinado. As técnicas analíticas de determinação quantitativa de analitos nos laboratórios da COAMI/CETEM envolvem a gravimetria, titulometria, potenciometria e métodos espectrométricos.

Os métodos utilizados para a determinação do fluoreto variam de acordo com a natureza do material a ser analisado, e conseqüentemente, com os diversos íons que possam exercer interferências. Traços de fluoreto podem ser determinados por vários métodos, destacando-se a espectrofotometria, cromatografia de íons e potenciometria direta com eletrodo íon-seletivo (ISE). A determinação potenciométrica utilizando ISE é considerada uma das mais seletivas para a determinação de fluoreto. Entretanto, a formação de complexos estáveis do fluoreto com cátions como alumínio, ferro, magnésio e cálcio, geralmente presentes em amostras ambientais, e também com urânio, tório, zircônio e terras raras é considerada um dos mais sérios problemas na análise quantitativa de fluoreto por eletrodo íon-seletivo, devido às altas constantes de estabilidade desses

complexos. A fim de evitar a formação de complexos dos interferentes com o analito, complexantes são adicionados a uma solução chamada de TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer), para complexar os interferentes.

A solução TISAB é utilizada para minimizar as variações de pH e de força iônica entre a solução-amostra e as soluções-padrão, utilizadas na construção da curva analítica, já que esses parâmetros influenciam a medida do potencial do eletrodo. Muitas das soluções TISAB empregam agentes mascarantes para, preferencialmente, complexar espécies potencialmente interferentes, isto é, cátions di e trivalentes. Os agentes mascarantes usados dependem da provável interferência química. Em 1996, Katsuóka utilizou ácido cítrico como agente complexante de interferentes na determinação de fluoreto em amostras provenientes dos processos de purificação e reaproveitamento de urânio.

2. Objetivos

Determinar quantitativamente fluoreto em amostras de espodumênio provenientes do projeto em desenvolvimento no CETEM intitulado "Lítio", utilizando potenciometria.

3. Material e Métodos

Um potenciômetro da Metrohm modelo 826 foi utilizado para a determinação de fluoreto. Toda a água utilizada foi previamente purificada utilizando um deionizador da Aquapur. Todos os reagentes foram de grau analítico. Um cadinho de zircônio foi utilizado para a fusão das amostras.

A solução TISAB (cloreto de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ + ácido cítrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, pH 5,5) foi preparada conforme procedimento descrito a seguir: cloreto de sódio (58 g) foi transferido para um bécher de 1000 mL. Após dissolução, ácido cítrico (192,12 g) e ácido acético (57 mL) foram adicionados. O pH foi ajustado a 5,5 com hidróxido de sódio. O volume foi então completado com água até 1000 mL.

O método utilizado para a fusão das amostras consistiu em se medir uma alíquota (0,5 g) de cada amostra em um cadinho de zircônio e adicionar 4 g de hidróxido de sódio como fundente. A fusão foi realizada em bico de Bunsen, e o fundido foi misturado com água. A mistura foi filtrada em papel de filtro 40, e o filtrado foi recolhido em um balão volumétrico de 250 mL. O resíduo foi lavado com solução de hidróxido de sódio 1% v/v, e a solução de lavagem foi coletada no balão volumétrico de 250 mL. O balão foi avolumado com água. Uma solução-branco contendo somente os reagentes foi submetida ao mesmo procedimento.

Soluções-padrão contendo concentrações de fluoreto entre 0,5 - 10 mg L^{-1} e 15 mL de TISAB foram utilizadas para a construção da curva analítica. Alíquotas de 15 mL de TISAB foram adicionadas em cada frasco contendo a solução da curva analítica ou amostra. Soluções-padrão utilizadas para a construção de uma curva do método de adição-padrão foi preparada conforme o procedimento descrito a seguir: alíquotas de 15 mL de TISAB e 5 mL

da solução-amostra foram adicionadas em quatro frascos de Teflon. No primeiro frasco não foi adicionada solução-padrão enquanto que nos demais foram adicionadas alíquotas de 0,1; 0,2 e 0,3 mL da solução-padrão de 100 mg L⁻¹ de fluoreto, respectivamente.

Várias amostras provenientes do projeto em desenvolvimento no CETEM intitulado “Lítio” foram analisadas. O material de referência certificado de minério de lítio (DC 86303) foi empregado para avaliar a exatidão dos métodos de quantificação.

4. Resultados e Discussão

Os valores de recuperação de fluoreto no MRC DC 86303 foram calculados considerando a recuperação de 100% para a concentração certificada, enquanto as das amostras foram calculadas considerando recuperações de 100% para as concentrações obtidas pelo método de referência (adição-padrão).

Tabela 1 apresenta as concentrações de fluoreto (%) obtidas pelos métodos de calibração externa e adição-padrão, recuperações (%) de fluoreto e variáveis do teste-t de Student. Recuperações satisfatórias (93 - 105%) de fluoreto foram obtidas para todas as amostras e o MRC DC 86303. A comparação entre os resultados de concentração de fluoreto obtidos pelos métodos de calibração externa e de adição-padrão, utilizando o teste-t de Student (nível de confiança de 95%), revelou que não ocorreram diferenças significativas ($|x_1 - x_2| < t \times \sqrt{s_1^2 + s_2^2}$) (KNEZEVIC, 2018). Esses resultados demonstraram que a solução de TISAB (pH 5,5) contendo ácido cítrico (1,0 mol L⁻¹) e cloreto de sódio (1,0 mol L⁻¹) foi capaz de eliminar o efeito de matriz entre os padrões da curva analítica e as amostras, e evitou a formação de complexos estáveis com fluoreto. Portanto, a determinação do analito pode ser realizada utilizando somente o método de calibração externa, que é mais simples e rápido.

Tabela 1. Concentração de fluoreto (%) obtida pelos métodos de calibração externa e adição-padrão, recuperação de fluoreto (%) e variáveis do teste-t de Student.

Amostra	Calibração externa		Adição-padrão		Valor Certificado (%)	$ x_1 - x_2 $ *	$t_{\alpha} \times \sqrt{s_1^2 + s_2^2}$ **
	Concentração (%)	Recuperação (%)	Concentração (%)	Recuperação (%)			
DC 86303	0,6566 ± 0,0021	97	0,698 ± 0,019	103	0,677	0,042	0,119
A	0,0840 ± 0,0001	101	0,083 ± 0,012	---	---	0,001	0,027
B	0,089 ± 0,017	105	0,085 ± 0,020	---	---	0,004	0,061
C	0,1445 ± 0,085	97	0,149 ± 0,008	---	---	0,005	0,075
D	0,170 ± 0,017	96	0,178 ± 0,014	---	---	0,008	0,137
E	0,0238 ± 0,0004	100	0,024 ± 0,006	---	---	0,000	0,018
F	0,0258 ± 0,0019	96	0,027 ± 0,006	---	---	0,001	0,018
G	0,0250 ± 0,0006	93	0,027 ± 0,005	---	---	0,002	0,015
H	0,0709 ± 0,0007	95	0,074 ± 0,010	---	---	0,004	0,023

* x_1 = Concentração de fluoreto obtida por calibração externa (%), x_2 = Concentração de fluoreto obtida por adição-padrão (%)

** t = valor de t da distribuição de Student para 95% de confiança; s_1 = desvio-padrão da concentração de fluoreto obtida por calibração externa (%); s_2 = desvio-padrão da concentração de fluoreto obtida por adição-padrão (%)

5. Conclusão

O método potenciométrico utilizando eletrodo íon-seletivo e uma solução TISAB pH 5,5, contendo ácido cítrico 1,0 mol L⁻¹ e cloreto de sódio 1,0 mol L⁻¹ foi adequado para a determinação de fluoreto. Essa solução foi capaz de eliminar o efeito de matriz e evitou a formação de complexos estáveis. Dessa forma, o método de calibração externa pode ser empregado para a determinação do analito.

6. Agradecimentos

Ao meu orientador, Sr José Antônio Pires de Mello, à Dra. Maria Inês Couto Monteiro pela valiosa correção do texto, ao Andrey Linhares, Kátia B. Alexandre pelo companherismo e ajuda na elaboração do trabalho, ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão de bolsa.

7. Referências Bibliográficas

KATSUÓKA, L. **Agentes complexantes no controle analítico de traços de fluoreto por eletrodo íon-seletivo**. Dissertação de Mestrado, IPEN/SP, 1996.

KNEZEVIC, A. **StatNews # 73: Overlapping Confidence Intervals and Statistical Significance**, Cornell University – Cornell Statistical Consulting Unit. Disponível em: <<https://www.cscu.cornell.edu/news/statnews/stnews73.pdf>> Acesso em: 25 set. 2018.

KRUG, F.J., ROCHA, F.R.P. **Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar**, SBQ, São Paulo, Brasil, 2016, 572 p.

MORITA, T., ASSUMPCÃO, R.M.V. **Manual de soluções, reagentes e solventes; padronização, preparação, purificação**. 2.ed. São Paulo: Ed. Blucher, 1972, 627p.

PICKERING, W.F. The effect of hydrolysed aluminum species in fluoride ion determinations. **Talanta**, v. 33 p. 661-664, 1986.

RIETIENS, M. Decomplexation of aluminium-fluoride complexes by citrate-based buffers as a function of pH, aluminium and fluoride concentrations. **Analytica Chimica Acta**, v. 368, p. 265-273, 1998.

Apoio a estudos de concentração mineral por meio de flotação

Support to studies of mineral concentration by flotation

Carlos Henrique Bezerra Joaquim

Bolsista PCI, Téc. em Petróleo e Gás

Hudson Jean Bianquini Couto

Supervisor, Eng. Químico, D. Sc.

Resumo

O projeto da qual este trabalho faz parte visa a dar apoio aos estudos de flotação empregados na concentração e recuperação de partículas finas de minerais valiosos (flotação convencional ou em coluna) do setor. A recuperação de diversos minérios, ou lamas de minérios, tem sido estudada no âmbito da coordenação de processos minerais (COPMI) e neste trabalho serão apresentados os estudos de recuperação de nióbio (pirocloro e bário-pirocloro) presente na corrente de rejeito de flotação de apatita realizado anteriormente por esta mesma coordenação. Nos melhores resultados da flotação de nióbio foram obtidos teores de Nb_2O_5 de 22% e 33% no concentrado final, mas com recuperação metalúrgica global de 15% e 5%, ainda baixa para o processo, mostrando a necessidade de realização de mais estudos para melhoria do processo.

Palavras chave: flotação; rejeito, pirocloro.

Abstract

The aim of this work is gives support for flotation studies used in the concentration and recovery of fine particles of valuable minerals (conventional or column flotation) in the sector. The recovery of several ores or tailings from ores, has been studied in the coordination of mineral processes (COPMI) and in this work will be presented the recovery studies of niobium (pyrochlore and Ba-pyrochlore) present in the flotation tail stream apatite previously performed by this same coordination. In the best results of the niobium flotation, Nb_2O_5 grades of 22% and 33% in the final concentrate were obtained, but with a 15% and 5% overall metallurgical recovery, that can be consider low for the process, showing the necessity for further studies for improvement the process.

Key words: flotation; tailings, pyrochlore.

1. Introdução

O processo de flotação vem sendo utilizado desde o início do século XX na separação seletiva de minerais, e mais recentemente, no tratamento de efluentes de diversos setores industriais. Esse processo consiste na adesão de bolhas de ar introduzidas no sistema à fase dispersa (partículas), sendo o conjunto formado bolha-partícula carregado para a superfície da célula de flotação onde ocorre a recuperação das partículas.

A flotação em colunas ganha espaço nos processos de beneficiamento mineral da atualidade, devido à sua versatilidade operacional, que permite a recuperação de minérios de granulometria muito fina, até pouco tempo considerados como rejeitos, contribuindo para a sustentabilidade na mineração. O CETEM dispõe de uma Mini Planta Piloto de flotação convencional e um circuito piloto de flotação em colunas (3 colunas com diâmetros de 2", 4" e 6" e 6 metros de altura), para desenvolvimento de projetos tecnológicos e inovadores de aproveitamento de minérios marginais e de rejeitos de processos.

Especificamente, na área de processamento mineral existe um grande interesse na recuperação de finos, principalmente daqueles perdidos na corrente de descarte de circuitos de flotação convencional, constituindo um dos principais problemas desse processo. Um dos principais motivos para isso é que os equipamentos de flotação convencional geram bolhas na faixa de 600 – 2500 μm , consideradas grandes para a separação efetiva de partículas finas. A ausência de bolhas pequenas e médias (10 – 600 μm) em células convencionais de flotação é o principal motivo da ineficiência na recuperação de finos por esse processo, levando a consideráveis perdas, especialmente para partículas menores que 13 μm (Rubio et al., 2002; Rubio et al., 2003; Sivamohan, 1990). No decorrer do ano de 2016 o CETEM desenvolveu um estudo em escala piloto com amostra de lama de minério de fosfato proveniente da planta de concentração da CMOC localizada em Ouvidor cujo objetivo principal foi o de desenvolver um projeto conceitual para concentração da apatita contida nesta fração. Após finalizado o estudo de concentração de apatita, foi identificado pela equipe técnica da CMOC Brasil a possibilidade de concentração do pirocloro contido nos rejeitos de flotação, visto que após a concentração de apatita, o teor de Nb_2O_5 contido na amostra aumenta de em torno de 0,6% para valores da ordem de 0,9%.

2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é realizar ensaios de flotação em bancada e colunas em escala contínua para avaliar a possibilidade de concentração do pirocloro contido no rejeito da etapa de flotação de apatita.

3. Material e Métodos

3.1. Amostra de estudo (rejeito *rougher* da flotação da apatita)

Para a execução dos ensaios de flotação em coluna deste projeto foi recebido no CETEM, em outubro de 2017, 5 bombonas de rejeito da flotação de apatita contendo cerca de 5000 L de polpa a ~45% do sólidos, com uma massa total de aproximadamente 3200 kg de minério (base seca).

3.2. Caracterização física, química e mineralógica.

As análises químicas das amostras da alimentação do processo e dos fluxos gerados no processo de flotação foram caracterizadas quanto à distribuição do tamanho de partículas - DTP, caracterização química para quantificação dos óxidos e caracterização mineralógica. A DTP das amostras de estudo foi determinada pela técnica de difração laser, também conhecida por espalhamento de luz, no setor de caracterização tecnológica -

SCT do CETEM. Foi utilizado para este propósito o equipamento da *Malvern*, modelo *Master sizer 2000 SM*, capaz de analisar partículas na faixa de diâmetro entre 0,1 – 1000 µm.

As análises químicas foram realizadas através da técnica de Fluorescência de Raios-X no laboratório da CMOC em Ouvidor - GO. Foram realizadas determinações para os seguintes óxidos: BaO, CaO, MgO, MnO₂, P₂O₅, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, Nb₂O₅, Ta₂O₅, ThO₂, TiO₂ e U₃O₈.

Alguns ensaios de hidrociclonagem também foram realizados visando espessar o rejeito da flotação de sílica (alimentação da flotação de pirocloro), utilizando diferentes configurações de *vortex finder* e *apex* do hidrociclone de 40 mm da *Weir* (modelo CAVEX® 40CVX). O principal objetivo desta etapa foi o espessamento da polpa de rejeito da flotação de sílica, até valores de porcentagem de sólidos entre 35 - 40%, visando o condicionamento de reagentes que precede a flotação de pirocloro.

3.3 Reagentes

A Tabela 1 apresenta a lista de reagentes, fabricante, função e modo de aplicação, utilizados nos estudos de flotação. Para ajuste de pH na flotação foram utilizadas soluções de ácido fluorssilícico. A água utilizada nos estudos de flotação foi a água de abastecimento do CETEM em misturas variadas com a água de processo que compõe a amostra de lama enviada ao CETEM para esse estudo.

Tabela 1. Lista dos reagentes, fabricante, função e modo de aplicação utilizados nos estudos de flotação.

Reagente	Fabricante/Fornecedor	Função	Modo de aplicação
Amido Stargill 6172	Cargill Fornecido pela CMOC	Depressor	Após gelanitização com NaOH (Solução entre 0,5-1,0%)
Acetadiamin T50	Kao Chemicals Fornecido pela CMOC	Coletor catiônico de pirocloro	Solução 1:3 do coletor/umectante a 1%
Flotacor WA 7032	Clariant Fornecido pela CMOC	Umectante	Solução 1:3 do coletor/umectante a 1%
RV-418	Fornecido pela CMOC	Controle de espuma	Emulsão entre 0,1 e 0,3%
Ácido Fluorssilícico	Vetec e Quirios	Regulador de pH e ativador do pirocloro	Solução entre 10% e 30%

Os estudos de flotação em bancada de pirocloro foram realizados na coluna de flotação de 3", sem a seção intermediária, conforme Figura 1(a) a seguir. Os ensaios foram realizados com 3 L de polpa a 35% (cerca de 1,4 kg de sólidos em base seca), após espessamento ou deslamagem em hidrociclone da polpa para retirada de partículas ultrafinas e reagente residual da etapa de flotação anterior de silicatos, principalmente de amina. Inicialmente a polpa era transferida para a coluna de flotação e, em seguida, o ar e a água de lavagem eram alimentados para os valores pré-estabelecidos. Todos os ensaios foram realizados com re-circulação da polpa para a alimentação, com auxílio da bomba de rejeito, até a camada de espuma ser praticamente extinguida, quando a interface polpa-espuma alcançava a borda de transbordo da coluna. Neste momento encerrava-se o ensaio com a coleta de toda a espuma de concentrado e bombeava-se a polpa remanescente da coluna para um balde, sendo este produto o rejeito da flotação.

Dependendo de cada ensaio, foi realizada uma etapa *rougher* e de 1 a 2 etapas de limpeza *cleaner*, sendo as etapas de limpeza adicionais realizadas na máquina de flotação mecânica convencional da marca Denver (modelo D12), equipada com inversor de frequência e utilizando-se cubas com volumes de 1,8; 3; 6 e 10 litros (Figura 1(b)). O objetivo foi definir melhor as condições de processo, principalmente para dosagem de reagentes, para em seguida utilizar na flotação contínua na coluna de 3", dada a pouca massa disponível para os ensaios contínuos. Após cada ensaio, os produtos da flotação foram filtrados, secos, pesados e preparados para análise química para posterior fechamento dos balanços de massa e metalúrgico do processo.

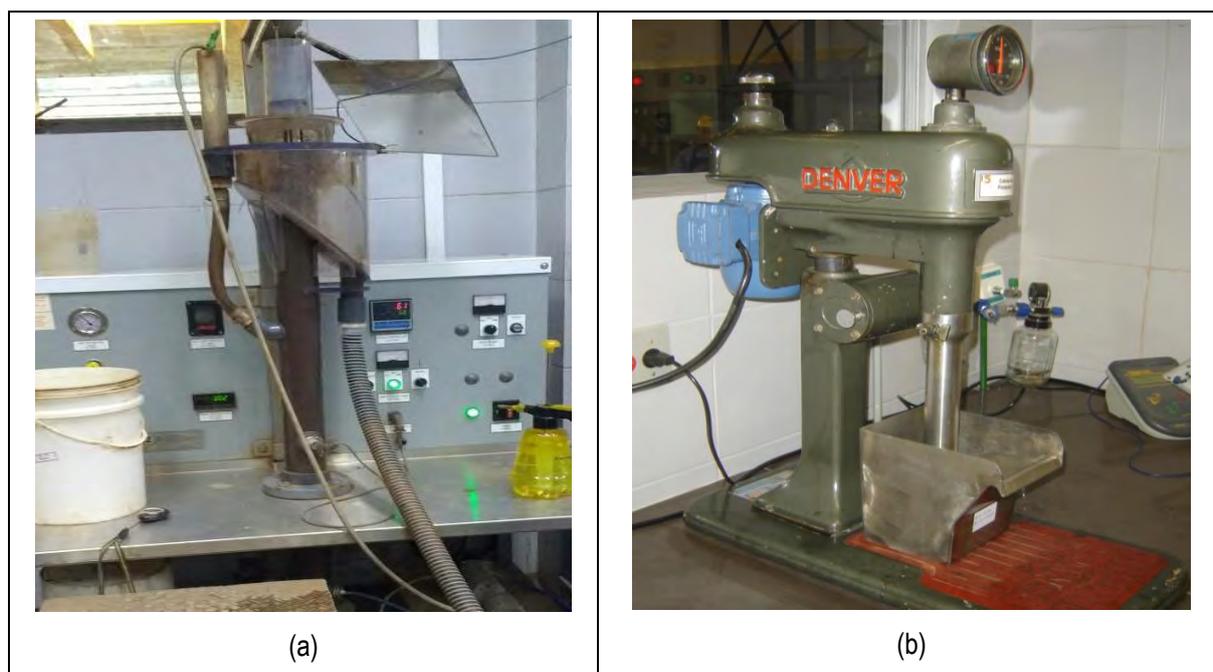


Figura 1. (a) Coluna de flotação de 3" de diâmetro, utilizada nos ensaios de flotação em coluna de bancada e (b) Foto da célula de flotação mecânica Denver utilizada nos ensaios *cleaner* de bancada

4. Resultados e Discussão

A Figura 2 apresenta o gráfico da curva de distribuição de tamanho de partículas (DTP) da amostra de estudo determinadas através da técnica de difração de raios *laser*.

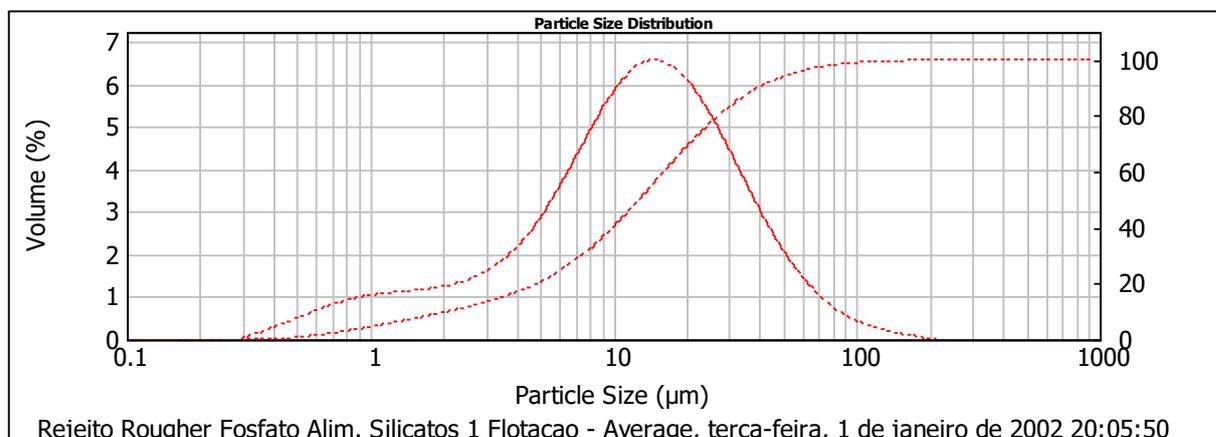


Figura 2. Curva de DTP da amostra (alimentação do processo).

Os tamanhos característicos D_{32} , D_{10} , D_{50} e D_{90} da distribuição granulométrica determinada no Malvern da amostra de alimentação de silicatos, foram respectivamente de 5,0 μm , 2,1 μm , 12,7 μm e 40,0 μm .

Os resultados da análise química da amostra de rejeito *rougher* de fosfato (alimentação da flotação de silicatos), mostraram que o teor médio de Nb_2O_5 foi de 0,92%, de CaO 9,7%, de P_2O_5 9,9% de Al_2O_3 2,9%, de BaO 2,2%, de Fe_2O_3 27,6%, de MgO 2,6% e de SiO_2 23,3%.

A deslamagem do rejeito da flotação de silicatos (alimentação da flotação de pirocloro), foi realizada para a retirada do excesso de água, juntamente com reagentes residuais e partículas ultrafinas. Foi utilizando um hidrociclone da Weir de 40 mm de diâmetro da parte cilíndrica, *vortex finder* de 10 mm e *apex* de 5,5 mm. A recuperação em massa para o fluxo do *underflow* foi de 82,7% e a recuperação metalúrgica de Nb_2O_5 de 81,7.

A Tabela 2 apresenta os resultados de flotação em bancada *rougher* e *cleaner* de pirocloro realizados na coluna de 3" e na célula Denver. Na Figura 3 são apresentados os resultados de recuperação metalúrgica *versus* teor de Nb_2O_5 para as etapas de flotação *rougher* e *cleaner* de pirocloro realizados nesta etapa, com o material deslamado e não deslamado.

Tabela 2. Resumo dos resultados da flotação em batelada *rougher* e *cleaner* de pirocloro.

Teste	Reagentes (g/t)					Rec. Massa (%)	Nb_2O_5 (%)				
	Amido	Silicato de Sódio	Coletor	Umec.	Anti-Esp.		Alim.	Teor Conc.	Rec. Met. Conc.	Teor Rej.	Rec. Met. Rej.
1	0	0	718	1860	372	3,7	1,00	2,71	9,91	0,89	73,11
2	0	0	718	1436	287	0,6	0,95	6,16	3,61	0,80	63,73
3	0	0	601	1201	240	7,7	0,92	2,24	18,65	0,82	68,11
4	0	0	466	933	187	0,3	0,91	7,96	2,94	0,77	56,12
5	0	1195	597	1195	239	0,1	0,85	14,10	1,45	0,70	66,56
6	0	1178	589	1178	236	0,2	0,89	12,56	2,65	0,70	60,66
7	0	0	577	1153	231	0,1	0,91	32,75	5,28	0,72	69,85
8	0	1194	597	1194	239	0,7	0,95	18,47	14,42	0,73	63,76
9	0	1058	529	1584	212	0,6	0,97	22,80	15,28	0,70	54,36
10	3159	1312	656	1963	394	1,5	1,23	7,08	8,36	1,05	52,32
11	0	849	424	1270	255	0,5	0,92	19,87	9,81	0,64	54,93

Nota-se da Figura 3 que os resultados foram muito melhores para o material submetido a deslamagem em hidrociclone, apresentando com a curva recuperação x teor de Nb_2O_5 bem deslocada para à direita, ou seja, com teores de Nb_2O_5 muito melhores para uma mesma recuperação. Isto mostra que uma etapa de adensamento da polpa, via hidrociclonagem, antes da etapa de flotação de pirocloro, é imprescindível para a configuração do processo em estudo. Foi realizada a composição mineralógica de um concentrado de pirocloro obtido dos ensaios de flotação em coluna de bancada (Teste 9), utilizando o método de Rietveld para refinamento das fases

minerais. Os três minerais mais abundantes na amostra são bário-pirocloro, com teor de 28%, seguido de goethita com 23% e ortoclase com 10%, perfazendo 61% do total da composição da amostra. Os demais minerais identificados na amostra foram a calcita (9%), pirocloro (5%), clorita (5%), dentre outros.

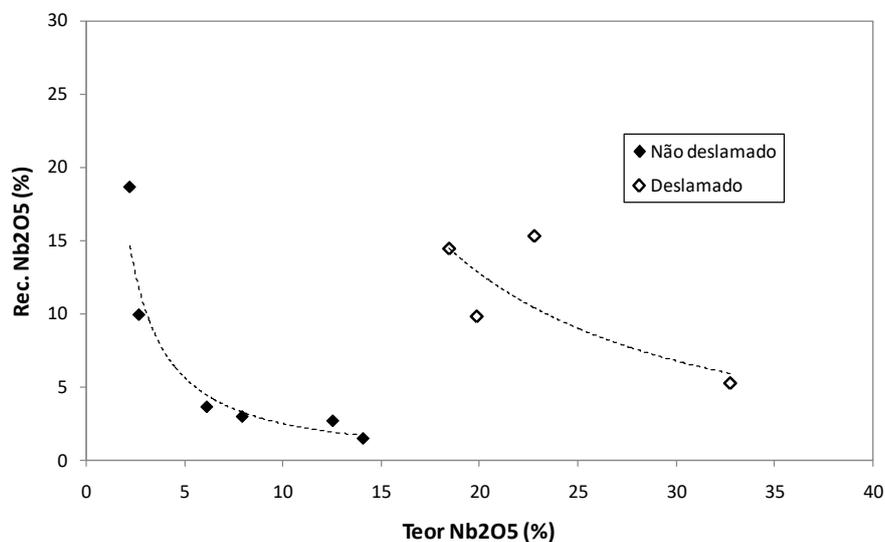


Figura 3. Recuperação versus teor de Nb₂O₅ para as etapas de flotação *rougher* e *cleaner* de pirocloro.

5. Conclusão

Nos ensaios de flotação de pirocloro em escala contínua (coluna de 3"), considerando os ensaios realizados sem deslamagem, mas com sifonagem do sobrenadante para espessamento da polpa, foi obtido um teor de 10% de Nb₂O₅ no concentrado final (CL4) com recuperação metalúrgica de 16% para esta etapa e de apenas 0,3% global, considerando todas as perdas desde o rejeito *rougher* de apatita (alimentação do circuito de Nb). Para os ensaios realizados com deslamagem da polpa em hidrociclone, os teores de Nb₂O₅ no concentrado final (CL4) ficaram entre 3,8 – 4,3%, mas com recuperação metalúrgica em torno de 90% para esta etapa e de 16% global, sugerindo a necessidade de mais etapas de limpeza para o aumento do teor de nióbio.

6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida e ao CETEM pela infraestrutura.

7. Referências Bibliográficas

- RUBIO, J., CAPPONI, F., MATIOLO, E., NUNES, D. G., GUERRERO, C. P., BERKOWITZ, G., Advances in flotation of minerals fines, **Proceedings XXII International Mineral Processing Congress**, Cape-Town, África do Sul, 2003, p. 1002-1014.
- RUBIO, J., SOUZA, M.L., SMITH, R.W., Overview of flotation as a wastewater treatment technique. **Minerals Engineering**, 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, n. 3-4, p. 247-288, 1990.

Estudos de técnicas hidrometalúrgicas para produção de compostos de terras-raras

Study of hydrometallurgical techniques for rare earth compounds production

Frank da Silva Braga

Bolsista PCI, Técnico em Química.

Ysrael Marrero Vera

Supervisor, Eng Químico, D. Sc.

Resumo

A extração líquido-líquido é a metodologia de purificação dos elementos terras-raras (ETRs) mais utilizada atualmente na indústria. O uso de agentes complexantes, como o ácido láctico (HLac) vem sendo estudado nas etapas de extração e lavagem com o objetivo de melhorar a seletividade da separação dos ETRs e ao mesmo tempo evitar a prática da saponificação do extratante. Os objetivos deste trabalho foram avaliar o efeito do ácido láctico na etapa de extração em regime contínuo e na lavagem em batelada para o par de ETRs Gd/Eu. Constatou-se que para uma razão A/O de 0,5 e em 10 estágios de extração houve a extração de 83,8% de Eu, 94,1% de Gd e um fator de separação Gd/Eu de 3,08 quando a alimentação foi dopada com 0,2 mol.L⁻¹ de HLac. Quando não foi adicionado o HLac à alimentação foram extraídos 73,0% de Gd, 46,1% de Eu e obteve-se um fator de separação de 0,31 em 15 estágios de extração e com uma razão A/O de 0,5. Para os ensaios de lavagem, o melhor percentual de lavagem de Eu foi obtido com HLac 0,3mol.L⁻¹, solução de lavagem com Gd₂O₃ 6g.L⁻¹ e pH 1,0.

Palavras chave: extração; terras-raras; lavagem; ácido láctico; regime contínuo.

Abstract

Liquid-liquid extraction is the most commonly used methodology for rare earth element (REE) purification in the industry. The use of complexing agents such as lactic acid (HLac) has been studied in the extraction and scrubbing steps with the objective of improving the selectivity of the separation of the REEs and at the same time avoiding the practice of extractant saponification. The objectives of this work were to evaluate the effect of lactic acid in the step of continuous extraction and batch scrubbing for the pair of REEs Gd/Eu. It was found that for an A/O ratio of 0.5 and in 10 extraction stages 83.8% Eu and 94.1% Gd were extracted and a Gd/Eu separation factor of 3.08 was obtained when the feed was doped with 0.2 mol.L⁻¹ of HLac. When the HLac was not added to the feed 73.0% Gd and 46.1% Eu were extracted and a separation factor of 0.31 was obtained in 15 extraction stages and with an A/O ratio of 0, 5. For the scrubbing assays, the best scrubbing percentage of Eu was obtained with HLac 0.3 mol.L⁻¹, scrubbing solution with Gd₂O₃ 6g.L⁻¹ and pH 1.0.

Key words: extraction; rare earth; scrubbing; lactic acid; continuous.

1. Introdução

Os estudos envolvendo elementos terras-raras (ETRs) vêm aumentando nos últimos anos, devido às suas aplicações na indústria de tecnologia de ponta. A exemplo, Gd pode ser usado no sistema de segurança de reatores nucleares e o Eu em lâmpadas de televisão (ABRÃO, 1994). Com propriedades físico-químicas muito semelhantes e de ocorrência natural em conjunto, os ETRs impõem certa dificuldade à sua separação e purificação.

A técnica que atualmente é a mais empregada na separação dos ETRs é a extração por solventes e são os extratantes ácidos organofosforados os mais utilizados (RITCEY, 2006). Para aumentar a eficiência de separação dos ETRs pode-se realizar o processo de saponificação do extratante, em que ele é neutralizado parcialmente, melhorando a extração e separação dos ETRs. Contudo, essa prática gera efluentes danosos ao meio ambiente que devem ser removidos da água antes do seu descarte a partir de operações que são custosas. Neste contexto, faz-se necessária uma busca por processos alternativos de separação. Um deles é o uso de ácidos orgânicos de baixo peso molecular, como o ácido láctico, que é ambientalmente mais amigável por ser biodegradável, sendo o processo de remoção deste da água simples e barato. O ácido láctico (HLac) em conjunto com o íon lactato em meio aquoso funcionam como um tampão de pH, o que evita a diminuição drástica do mesmo, favorecendo a reação de extração e aumentando a eficiência da separação dos elementos segundo Gomes et al. (2017).

Para estimar a razão A/O e quantos estágios teóricos são necessários para alcançar uma determinada meta de extração em regime contínuo é necessário construir a isoterma de equilíbrio de extração do elemento que se deseja ser extraído e depois aplicar a metodologia de McCabe-Thiele (RITCEY, 2006). Uma isoterma de extração consiste em um gráfico que reúne um conjunto de pontos e cada ponto representa a concentração de equilíbrio do elemento em fase aquosa e orgânica e cada ponto caracteriza um sistema com composição diferente à composição dos outros pontos.

A etapa seguinte é a lavagem do orgânico carregado, feita em conjunto com a extração. E a isoterma de lavagem pode ser construída da mesma forma que a de extração. É importante determinar as melhores condições como pH, composição da solução de lavagem e eventuais aditivos ao processo para elaborar as isotermas desta etapa (Zhang, 2016).

2. Objetivos

- Avaliar a extração do par Gd/Eu realizada em regime contínuo e em contracorrente a partir de um licor com e sem ácido láctico.
- Definir a melhor condição de lavagem da fase orgânica produzida na extração e obtenção da isoterma de lavagem.

3. Material e Métodos

3.1. Reagentes

O licor de alimentação utilizado na extração foi obtido pela digestão com HCl dos óxidos dos elementos. A composição dele foi 18,12 g.L⁻¹ de Gd₂O₃ e 4,86 g.L⁻¹ de Eu₂O₃. O extratante empregado foi o ácido 2-etil-hexil fosfônico mono 2-etil-hexil éster (P507) na concentração de 0,425 mol.L⁻¹ e foi diluído em isoparafina. O ácido láctico foi usado na concentração 0,2 mol.L⁻¹ e o pH da alimentação 3,0. O orgânico carregado produzido nessa etapa foi usado nos testes de lavagem com solução de lavagem composta por 6 g.L⁻¹ Gd₂O₃ e ácido láctico em concentração 0,3 mol.L⁻¹. Os refinados e a alimentação foram analisados por espectrofotometria UV-Vis para quantificar o elemento Eu. A concentração de ETRs total foi realizada pela titulação complexométrica com EDTA. A concentração de Gd foi determinada pela diferença entre a concentração total de ETRs e a concentração de Eu.

3.2. Ensaios de extração contínua

Os testes de extração em regime contínuo foram feitos em uma planta de extração semi-piloto. A planta sem ácido láctico teve 15 estágios e a com ácido láctico teve 10 estágios. Essas condições foram definidas nos ensaios em batelada.

3.3. Ensaios de condições de lavagem

Foi utilizado o planejamento fatorial de experimentos (Box-Behnken) para avaliar os efeitos na solução de lavagem de: pH na faixa 1,0, 1,5 e 2,0; concentração de Gd₂O₃ na faixa de 3,0 g.L⁻¹, 4,5 g.L⁻¹ e 6,0 g.L⁻¹; concentração de ácido láctico na faixa de 0,1 mol.L⁻¹, 0,2 mol.L⁻¹ e 0,3 mol.L⁻¹, o orgânico utilizado foi produzido na etapa de extração.

3.4. Isoterma de lavagem em batelada

Os ensaios foram feitos em batelada para obter as isotermas pela aplicação da metodologia de McCabe-Thiele. As razões A/O usadas para construir a isoterma de lavagem foram 0,125; 0,25; 0,50; 1; 2; 4; 8.

4. Resultados e Discussão

Na Figura 1, mostram-se os resultados de extração para os elementos Gd e Eu nas plantas com e sem uso de ácido láctico.

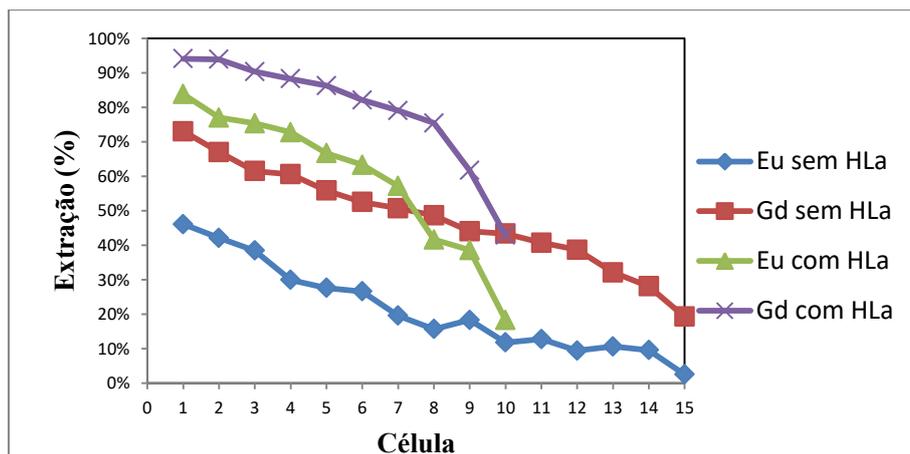


Figura 1 – Valores de extração acumulada dos elementos Gd e Eu por célula nos testes realizados na planta semi-piloto com e sem ácido láctico.

Pode-se observar que com o uso do ácido láctico obteve-se maiores valores de extração para ambos os elementos, gadolínio e európio, do que quando não se utilizou o ácido láctico. O ácido láctico atuou como tampão de pH na solução aquosa e com isto a reação de extração foi favorecida, levando aos valores altos de percentual de extração (Tabela 1).

Para a planta operada sem uso de ácido láctico, os valores de extração para o par Gd/Eu foram menores (Tabela 1). A reação de extração por si só, sem o auxílio de um agente tamponador, não foi capaz de fornecer valores de percentual de extração tão altos quanto os obtidos com o ácido láctico, mesmo operando com mais células (15 células de extração).

A tabela 1 mostra os valores de Extração (%) e fator de separação $\beta_{Gd/Eu}$.

Tabela 1. Dados de extração e $\beta_{Gd/Eu}$ dos testes em regime contínuo.

Planta	Extração (%)	$\beta_{Gd/Eu}$
Sem HLac	Eu - $46,1 \pm 6,2$	$0,31 \pm 0,02$
	Gd - $73,0 \pm 3,7$	
Com HLac	Eu - $83,8 \pm 3,4$	$3,08 \pm 0,42$
	Gd - $94,1 \pm 0,7$	

Pode-se destacar que o uso de HLac aumentou o percentual de extração de ambos os elementos, chegando a 94,7% para Gd e 86,9% para Eu. O fator de separação também foi mais alto, quando foi adicionado o ácido láctico, chegando a 3,08, indicando que além de aumentar a extração, foi possível melhorar a seletividade de extração do par Gd/Eu.

Na figura 2, há os perfis de desejabilidade elaborados no software Statistica para determinação da melhor condição de lavagem, onde se avaliou a influência das variáveis na solução de lavagem: concentração de Gd_2O_3 , a concentração de HLac e o pH, sobre o percentual de lavagem de Eu e o fator de separação entre Eu e Gd ($\beta_{Eu/Gd}$).

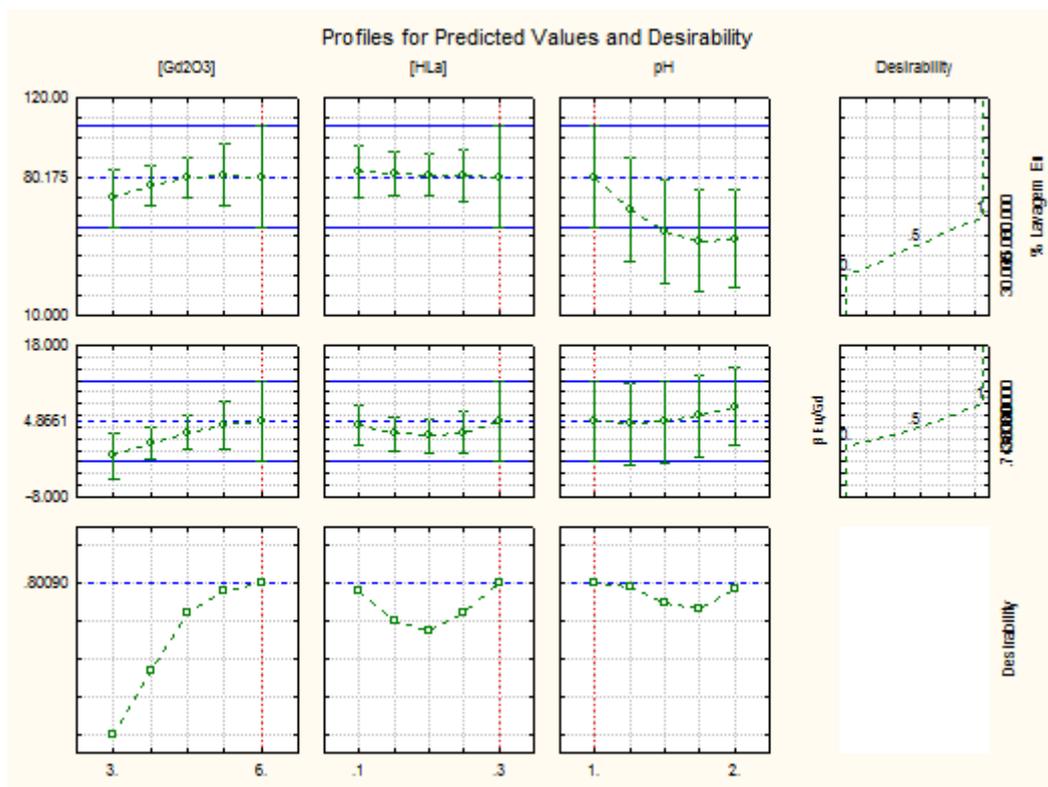


Figura 2. Perfis de valores previstos e desejabilidade para as variáveis independentes: concentração de Gd_2O_3 , concentração de ácido láctico e pH; e variáveis resposta: percentual de lavagem de Eu e fator de separação ($\beta_{Eu/Gd}$).

É possível perceber que a condição que otimiza simultaneamente lavagem de európio e fator de separação é a que possui os maiores valores das variáveis avaliadas, isto é, 6 $g.L^{-1}$ de Gd_2O_3 , 0,3 $mol.L^{-1}$ de HLac e pH 1,0. Nessas condições, a migração do elemento európio para a fase aquosa e do gadolínio para fase orgânica são favorecidas, possibilitando uma fase orgânica rica em gadolínio.

Na figura 3 é mostrada a isoterma de lavagem de Eu utilizando orgânico carregado produzido na etapa de extração com 0,82 $g.L^{-1}$ de Eu e 2,99 $g.L^{-1}$ de Gd, com solução de lavagem contendo 6 $g.L^{-1}$ de Gd_2O_3 , em pH 1,0 e concentração de HLac 0,3 $mol.L^{-1}$.

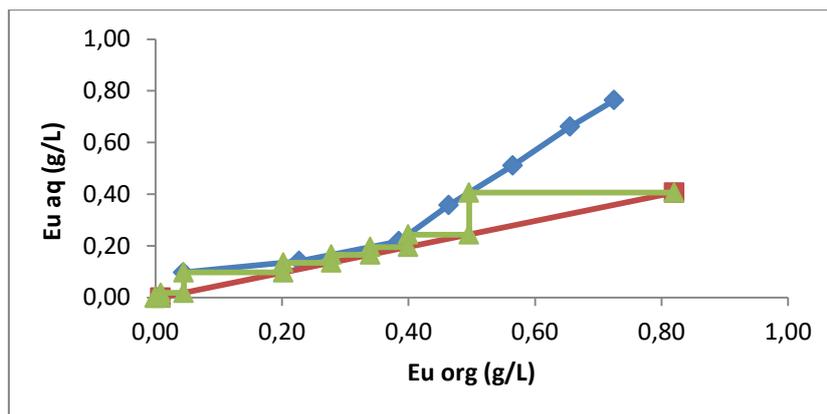


Figura 3. Isoterma de lavagem de Eu. Orgânico carregado: Eu 0,82 g.L⁻¹ e Gd 2,99 g.L⁻¹; pH 1,0; concentração de ácido láctico 0,3 mol.L⁻¹.

É possível lavar 99,1% de Eu com 6 estágios e uma razão A/O igual a 2. O uso do ácido láctico favoreceu a lavagem do elemento Eu, pois melhorou a eficiência de lavagem.

5. Conclusão

Neste trabalho foi avaliado o efeito do ácido láctico sobre a extração líquido-líquido em regime contínuo, sendo que o uso de ácido láctico aumentou o percentual de extração de ambos os elementos, com menor número de estágios. Nos testes de condições da etapa de lavagem da fase orgânica carregada, obtida na etapa de extração, o ácido láctico também melhorou o percentual de lavagem de európio e permitiu construir uma isoterma com poucos estágios. Os próximos testes deverão abordar a lavagem em regime contínuo para completar o processo de separação dos elementos gadolínio e európio em regime contínuo.

6. Agradecimentos

Agradeço ao Cnpq pela bolsa concedida, ao Cetem pela infraestrutura, ao meu supervisor e aos colegas de laboratório.

7. Referências Bibliográficas

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro: 1994.

GOMES R, C. et al. **The Influence of Lactic Acid Concentration on the Separation of Light Rare Earth Elements by Continuous Liquid-Liquid Extraction with 2-Ethylhexyl Phosphonic Acid Mono-2-ethylhexyl Ester**. *Met and Mat Trans B*, v. 49, p 460–465.

RITCEY, G. M., **Processes in Solvent Extraction: Principles and Application to Process Metallurgy**; Revised 2nd edition, v. 2. Ottawa: G. M. Ritcey and Associates Incorporates: 2006.

ZHANG, J.; ZHAO, B. **Solvent Extraction in Metal Hydrometallurgy. Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements**. Switzerland: Springer, 2016.

ESTUDO DA PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE CALCÁRIOS POR FUSÃO PARA ANÁLISE QUÍMICA INSTRUMENTAL UTILIZANDO ESPECTRÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

LIMESTONES SAMPLES PREPARATION STUDY BY FUSION FOR INSTRUMENTAL CHEMICAL ANALYSIS USING X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETER

Jaqueline Veloso de Oliveira
Bolsista PCI, Técnica em Química

Arnaldo Alcover Neto
Supervisor, Geoquímico, D. Sc.

Resumo

Na primeira parte desse trabalho, apresentada em setembro de 2017, a temperatura de fusão (1050°C) e a razão (5:1) da mistura de fundente (tetraborato de lítio) : amostra foram selecionadas para a preparação de amostras de calcário para a caracterização química quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). Nessa fase do trabalho, ora apresentado, o estudo consistiu em testar três curvas analíticas, uma (curva A) com características genéricas, fornecida pelo fabricante do espectrômetro de FRX e duas especificamente construídas para a análise de calcários (curvas B e C). A curva analítica B foi construída utilizando 24 materiais de referência certificados (MRCs) enquanto que a curva analítica C foi construída utilizando 31 MRCs. A avaliação dos métodos foi realizada através das análises dos seguintes MRCs: SH 10/3 (fluxing limestone), IPT 35 (calcário calcítico), IPT 44 (calcário), IPT 48 e IPT 122 (calcários dolomíticos). A curva C, construída com o maior número de MRCs gerou os melhores resultados.

Palavras chave: FRX, carbonatos, calcários, MRC, caracterização química.

Abstract

In the first part of this paper, presented in September 2017, the melting temperature (1050°C) and the ratio (5:1) of the melting (lithium tetraborate): sample mixture were selected for the preparation of limestone samples for the characterization quantitative chemistry by X-ray fluorescence spectrometry (FRX). In this phase of the work presented here, the study consisted in testing three analytical curves, one (curve A) with generic characteristics, provided by the FRX spectrometer manufacturer and two specifically constructed for the analysis of limestones (curves B and C). The analytical curve B was constructed using 24 certified reference materials (CRMs) while the analytical curve C was constructed using 31 MRCs. The evaluation of the methods was carried out through analyzes of the following CRMs: SH 10/3 (fluxing limestone), IPT 35 (calcitic limestone), IPT 44 (limestone), IPT 48 and IPT 122 (dolomitic limestones). The curve C, constructed with the highest number of CRMs, generated the best results.

Key words: FRX, carbonates, limestones, CRM, chemical characterization.

1. Introdução

Calcários são rochas sedimentares com mais de 50% de minerais carbonáticos, formadas por minerais e organismos inferiores remanescentes, incluindo corais, que um dia viveram em ambientes marinhos férteis, rasos e quentes. Sendo uma poderosa fonte de carbonato de cálcio, os calcários são aplicados em diferentes áreas, como agricultura, mineração, metalurgia, construção civil, entre outras.

Uma das técnicas analíticas mais utilizadas na caracterização química de calcários é a espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). A FRX é uma técnica que permite análise qualitativa (identificação dos elementos presentes numa amostra) e também quantitativa (quantificação dos elementos constituintes da amostra) dos mais variados materiais. Baseia-se na excitação da amostra por um feixe de raios X e a quantificação da energia emitida (fluorescência de raios X) da superfície da amostra excitada. A obtenção de dados quantitativos requer a construção de curvas de calibração, obtidas com a utilização de materiais de referência certificados e, portanto, é uma técnica que sofre efeitos de matriz. Apesar dos espectrômetros de FRX serem utilizados para a análise de amostras líquidas e sólidas, sua maior aplicação é a análise de amostras sólidas. A principal forma de preparação de amostras sólidas para a análise quantitativa é por fusão. Na preparação por fusão, as análises são mais precisas, uma vez que as pérolas fundidas obtidas podem ser consideradas “vidros”, onde os retículos cristalinos dos minerais formadores da amostra de rocha foram destruídos e os efeitos de matriz são minimizados. Adicionalmente, nas pérolas fundidas há total homogeneidade dos elementos constituintes, eliminando problemas de granulometria de amostra, estratificação de fases, as superfícies são completamente lisas e não há risco de descolamento de partículas dentro do espectrômetro.

Os fundentes mais comumente utilizados para a preparação de amostras para análise por FRX, e encontrados no mercado, são tetraboratos, metaboratos e misturas de meta e tetraboratos. Alguns produtos são oferecidos com pequenas porcentagens (~ 0,5%) de desmoldantes, que facilitam o descolamento da pastilha fundida dos recipientes de Au/Pt utilizados para a solidificação da mistura amostra/fundente. O tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ – ponto de fusão ~ 920°C) apresenta um caráter ácido e, portanto, reage melhor com óxidos básicos, como por exemplo CaO. Já o metaborato de lítio, (LiBO_2 – ponto de fusão de ~ 850°C), que apresenta um caráter básico, reage mais facilmente com óxidos ácidos, como por exemplo SiO_2 .

Boa literatura sobre FRX e preparação de amostras relacionadas podem ser encontrada em Willis *et al*, 2011; Willis *et al*, 2014; Holler *et al*, 2009; Obenauf *et al* 2007, Demir *et al*, 2014 e Morikawa, 2014.

A espectrometria de FRX é uma técnica analítica comparativa, e por essa razão há a necessidade de construção de uma curva analítica. Materiais de referência certificados (MRC) com características semelhantes às amostras de interesse são utilizados para a construção dessa curva. O número de MRCs necessários para a construção de uma curva analítica depende da faixa das concentrações dos analitos presentes na amostra. A utilização de 15 MRCs geralmente é adequada, porém quanto maior esse número, maior a confiabilidade da curva.

É fundamental que as composições dos MRCs utilizados para a construção da curva analítica sejam semelhantes às das amostras analisadas.

Atualmente no CETEM, a técnica de FRX é responsável pela geração da grande maioria dos dados analíticos de elementos maiores em amostra sólida. Tendo em vista a grande variedade de tipos de amostras analisadas, os dados gerados são predominantemente semiquantitativos, obtidos através de uma curva analítica genérica fornecida pelo fabricante do equipamento. Essa curva foi construída tentando abranger o maior espectro possível de composições químicas de amostras naturais.

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é a comparação dos resultados obtidos para a caracterização química de elementos maiores em amostras de calcário utilizando a atual curva genérica utilizada na rotina do laboratório de FRX com aqueles obtidos com curvas analíticas construídas com materiais de referência certificados de matrizes carbonáticas.

3. Material e Métodos

Uma balança analítica OHAUS, modelo Adventure, com sensibilidade de 0,0001 g e desvios de aproximadamente $\pm 0,0003$ g e uma máquina de fusão Panalytical, modelo Eagon 2, equipada com cadinhos e pires de liga Au/Pt (95/5%), operada com taxa de aquecimento de 85 °C/min. até 1.100°C (aproximadamente 13 minutos) foram utilizadas para a preparação das amostras. Na máquina de fusão, a mistura amostra/fundente foi introduzida no forno, e permaneceu no seu interior por aproximadamente 6 min, dos quais foram estimados 200 s para a fusão. A mistura do fluxo ocorreu por 425 s, seguida do preenchimento do pires em 20 s. O resfriamento e solidificação da amostra para a obtenção da pérola foi realizado em dois estágios; o primeiro estágio por 80 s seguido de um intervalo de 10 s e o segundo por 250 s. O tempo total do processo de mistura, fusão e resfriamento para obtenção da cada pérola foi de aproximadamente 16 min com o forno já a 1.100°C.

Um espectrômetro de fluorescência de raios X da PanAnalytical, modelo Axios Max com dispersão de comprimento de onda (WDS) foi operado a 4 kW. A curva analítica genérica (*standerless*) denominada OMNIAN foi construída e fornecida pelo fabricante do equipamento. As condições de operação do espectrômetro de FRX para a construção das curvas analíticas são apresentadas na Tabela 1. Os MRCs utilizados na construção das curvas analíticas B e C e na verificação da qualidade dos métodos são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 1. Condições de operação do espectrômetro de FRX

Elemento	Linha	Cristal	Colimador	Detetor	KV	mA	Ângulo
Al	K α	PE 002-C	300 μ m	Fluxo	25	160	144,85
Ca	K α	LIF 200	300 μ m	Fluxo	30	133	113,11
Fe	K α	LIF 200	300 μ m	Duplex	60	66	57,49
K	K α	LIF 200	300 μ m	Fluxo	25	160	136,68
Mg	K α	PX1	700 μ m	Fluxo	25	160	23,14
Mn	K α	LIF 200	300 μ m	Duplex	60	66	62,96
Si	K α	InSb 111	700 μ m	Fluxo	25	160	144,51
S	K α	Ge 111	300 μ m	Fluxo	25	160	110,56

Tabela 2 – Características da composição dos MRC's carbonáticos utilizados para a construção das curvas analíticas B e C e para a avaliação dos métodos

CÓDIGO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SiO ₂	PPC	Utilização
SX07-07	16,07	17,12	12,26	0,157	39,06	0,144	13,51		B, C
SX 09-07	28,67	0,846	0,836	0,346	20,06	0,045	3,91	44,08	B, C
NIST 88b	29,95	0,336	0,277	0,103	21,03	0,029	1,13	46,37	B, C
DC 28207	30,33	0,27	0,44		20,88		1,26	46,11	B, C
CRM 782-1	30,34	0,104	0,45	0,026	21,29		0,266		B, C
CRM 512	30,61	0,055	0,03		21,59		0,379	46,8	B, C
IPT 48	31,00	0,17	0,17	0,026	21,2	0,013	0,45	46,9	B, C, avaliação
IPT 122	32,00	1,24	0,65	0,43	17,5	0,019	4,3	43,3	B, C, avaliação
DC 14019a	32,11	0,017	0,224	0,0011	20,37	0,023	0,021	46,89	B, C
DC 14021a	35,02	0,024	0,495	0,001	17,88	0,013	0,049	46,32	B, C
SX 09-11	41,98	0,471	0,462	0,194	10,31	0,025	2,11	44,191	B, C
KH	47,8	2,39	0,92	0,41	0,74		8,6	37,6	B, C
COQ-1	48,3	0,37	2,94	0,16	1,25	<0,1	3,47		B, C
SX 35-15	48,91	0,787	1,293	0,187	0,379	0,032	8,75		B, C
IPT 44	50,5	0,33	0,30	0,12	2,93	0,003	2,69	42,9	B, C, avaliação
SX 35-14	51,49	0,483	0,422	0,075	2,161	0,042	2,533	42,8	B, C
IPT 35	53,8	0,24	0,14	0,1	0,70	0,004		43,0	B, C, avaliação
DC 60107a	54,03	0,24	0,11	0,084	0,81	0,017	1,09	43,12	B, C
DC 15003	54,31	0,21	0,31		0,68		0,34	43,48	B, C
DC 14014a	55,34	0,093	0,085	0,019	0,29	0,007	0,22	43,61	B, C
CRM 393	55,4	0,12	0,045	0,02	0,15		0,7	43,4	B, C
CRM 513	55,59	0,108	0,0275	0,015	0,182		0,228	43,61	B, C
SH10/3	55,8	0,012			0,32		0,05		B, C, avaliação
DC16006	65,2	0,885	0,46	0,19	4,55	0,021	3,72	25,06	B, C
JLs-1	55,09	0,0207	0,0178	0,00297	0,606	0,00194	0,12	43,58	C
RCO 813-89II	29,48	0,43	0,47	0,35	20,75	0,07	2,69	45,6	C
Jdo-1	33,96	0,0174	0,022	0,0023	18,47	0,0129	0,216	46,5	C
DC60124	40,39	0,39	0,1	0,14	0,95	0,052	50,5	6,93	C
CCH-1	52,12	0,3	0,17	0,082	2,91	0,048	0,97	43,4	C
701-1	52,7	0,54	1,04		0,597		1,99	42,4	C
NIST 1d	52,85	0,526	0,3191	0,1358	0,301	0,0109	4,08		C

4. Resultados e Discussão

A Tabela 3 apresenta os resultados de recuperação obtidos nas análises dos MRCs SH 10/3 e IPTs 35, 42, 48 e 122 utilizando diferentes curvas analíticas, quais sejam: A, B e C. Em termos gerais, a curva A gerou 22 inconformidades, sendo 10 recuperações fora da faixa estipulada como satisfatória (80 a 120%) e 12 elementos não detectados, enquanto que as curvas B e C geraram 8 e 4 recuperações insatisfatórias, respectivamente, e com 1 elemento não detectado cada.

Tabela 3 – Recuperações obtidas para os MRC SH 10/3 e IPTs 35, 44, 48 e 122 utilizando as curvas analíticas A (genérica), B e C (inconformidades destacadas em negrito).

Analito	Recuperação (%)				
	Curva A (22 inconformidades – 12 elementos não determinados)				
	SH 10/3	IPT 35	IPT 44	IPT 48	IPT 122
Al ₂ O ₃	746,67	104,00	109,00	108,82	106,00
CaO	98,45	101,00	102,00	96,97	97,00
Fe ₂ O ₃		100,00	87,00	103,14	103,00
K ₂ O		90,00	75,00	nd	93,00
MgO	106,89	43,00	58,00	103,88	105,00
MnO		nd	167,00	nd	100,00
Na ₂ O		nd	nd	nd	nd
P ₂ O ₅	96,67	nd	77,00	122,73	104,00
SrO			nd		56,00
SiO ₂	415,33		100,00	129,56	105,00
TiO ₂		nd	nd	nd	117,00
Curva B (9 inconformidades – 1 elemento não determinado)					
Al ₂ O ₃	300,00	99,58	97,00	88,00	96,00
CaO	100,00	99,79	98,00	100,00	97,00
Fe ₂ O ₃	-	99,29	87,00	112,00	98,00
K ₂ O	-	107,00	92,00	67,00	93,00
MgO	100,00	97,86	96,00	100,00	97,00
MnO	-	116,67	107,00	136,00	100,00
Na ₂ O	-	nd	1667,00	77,00	300,00
P ₂ O ₅	100,00	112,50	77,00	95,00	83,00
SrO	-		100,00	-	111,00
SiO ₂	220,00		98,00	98,00	100,00
TiO ₂	-	107,69	105,00	183,00	100,00
Curva C (5 inconformidades – 1 elemento não determinado)					
Al ₂ O ₃	252,18	104,58	109,00	88,84	110,00
CaO	98,66	99,73	100,00	98,28	100,00
Fe ₂ O ₃		112,14	103,00	93,30	100,00
K ₂ O		106,00	108,00	86,02	114,00
MgO	99,76	97,43	99,00	96,54	99,00
MnO		91,67	113,00	92,50	100,00
Na ₂ O		nd	133,00	366,70	100,00
P ₂ O ₅	110,82	112,50	115,00	107,79	100,00
SrO			100,00		111,00
SiO ₂	185,74		101,00	102,84	107,00
TiO ₂		107,69	100,00	nd	117,00

A utilização da curva A resultou em boas recuperações de CaO e Fe₂O₃ para todos os MRCs. Entretanto, muitas recuperações insatisfatórias foram obtidas: Al₂O₃ (SH 10/3); K₂O (IPT44); MgO (IPT 35 e IPT 44); MnO, (IPT 35 e IPT 44), MnO (IPT 44 e IPT 48), SrO (IPT 122) e SiO₂ (SH 10/3 e IPT 48). Os elementos Mn, Na, P e Ti (IPT 35), Na e Ti (IPT 44) e K, Mn, Na e Ti (IPT 48) não foram detectados.

A utilização da curva B diminuiu o número de recuperações insatisfatórias em comparação com aquelas obtidas com a curva A. As recuperações insatisfatórias foram obtidas para Al₂O₃ e SiO₂ (SH 10/3); K₂O, MnO e TiO₂ (IPT 48); Na₂O (IPT 44, IPT 48 e 122). Adicionalmente, o Na não foi detectado no MRC IPT 35.

A utilização da curva C resultou no aumento de recuperações satisfatórias quando comparados com o desempenho das curvas A e B. Entretanto, algumas recuperações insatisfatórias ainda foram obtidas: Al₂O₃ e SiO₂ (SH 10/3) e Na₂O (IPT 44 e IPT 48). O Na não foi detectado no MRC IPT 35.

Independentemente da curva utilizada nas determinações, a maior parte das inconformidades observadas, ou por baixa recuperação ou por não detecção do elemento, referem-se a elementos com valores certificados em concentrações abaixo de 0,05%, próximas ao limite de detecção da técnica de FRX. A melhoria dessas medidas pode ser alcançada com a introdução de novos MRCs com valores certificados em baixas concentrações para os elementos minoritários em calcários, diferentes de CaO, MgO e SiO₂.

5. Conclusão

A preparação otimizada de amostras de calcário para a análise por FRX envolveu a utilização de pérolas fundidas obtidas por fusão com tetraborato de lítio a 1050°C, razão amostra/fundente igual a 1:5.

Os resultados indicaram que o aumento do número de MRCs empregados na construção da curva analítica é diretamente proporcional ao aumento do número de resultados satisfatórios. Apesar disso, a determinação de Na₂O ainda requer melhorias na construção da curva analítica com a introdução de outros MRCs que contemplem maiores faixas de concentrações de Na.

Vários resultados com inconformidade referem-se a elementos com valores certificados em faixas de concentração próximas ao limite de detecção da técnica de FRX.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pela concessão da bolsa e ao CETEM pelo apoio institucional.

7. Referências Bibliográficas

Demir, F.; Budak, G.; Baydas, e. and ahin, Y.S. - Standard deviations of the error effects in preparing pellet samples for WDXRF spectroscopy, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 243, 423–428, 2006 ;

HOLLER, F. J.; SKOOG, D.S.A. and CROUCH S.R. - Princípios de Análise Instrumental, 6ª ed.,Porto Alegre, Bookman, 2009.

Morikawa, A. - Sample preparation for X-ray fluorescence analysis II - Pulverizing methods of powder samples. Rigaku Journal, 30(2), 2014 .

OBENAU, R.H. et al - Handbook of sample preparation and handling, 10th edition, United Kingdom, 2007.

Willis, J.P.; Pritchard, G. and Turner, K. - XRF in workplace - A guide to practical XRF spectrometry. 1st ed. South Africa, 2011.

Willis, J.P.; Feather, C. and Turner, K. - Guidelines for XRF analysis setting up programmes for WDXRF and EDXR. 1st ed. South Africa.2014.

APRIMORAMENTO DO SISTEMA DE GESTÃO DA QUALIDADE NO LEMA
IMPROVEMENT OF SYSTEM OF QUALITY MANAGEMENT AT THE LABORATORY OF
SPECIALIZATION OF ENVIRONMENTAL MERCURY

Jéssica Zickwolf Ramos

Bolsista PCI, Técnica.

Zuleica Carmen Castilhos

Supervisora, Bioquímica, D. Sc.

Lillian Maria Domingos

Co-orientadora, Química Industrial, Ms.

Resumo

A implementação de um sistema de gestão de qualidade (SGQ) tem se mostrado de grande contribuição para a garantia da qualidade de resultados em laboratórios de análise. Esse trabalho descreve o planejamento, a implementação e os resultados obtidos após de uma série de melhorias, baseadas na ISO / IEC 17025, aplicadas no SGQ do Laboratório de Especificação de Mercúrio Ambiental (LEMA/CETEM).

Palavras chave: Controle de qualidade; laboratório de análises; mercúrio.

Abstract

The implementation of a quality management system has been proving to be a great contribution to quality assurance of results in analytical laboratories. This paper describes the planning, implementation and results obtained after a some improvements based on ISO / IEC 17025, at the Laboratory of Environmental Mercury Speciation.

Key words: Quality control; analytical laboratory; mercury.

1. Introdução

O resultado de uma análise química tem grande importância, uma vez que é um fator de tomada de decisões relevantes de ordem científica e monetária. O pesquisador antes de discutir os resultados de uma análise, deve primeiro indagar e reportar a qualidade dos mesmos. Por isso, o controle qualidade (CQ) vem sendo cada vez mais discutido dentro dos laboratórios de análise, pois fornece, principalmente, credibilidade e confiabilidade nos resultados (Olivares e Lopes, 2012; Garfield, 1985). Em um sistema de gestão da qualidade (SGQ) que funcione adequadamente, existem diversos procedimentos a serem implementados e avaliados. Dentro desse cenário, a Norma ISO / IEC 17025 tem o papel de especificar os requisitos gerais para a competência em realizar ensaios e/ou calibrações, incluindo amostragem, bem como cobrir ensaios e calibrações realizados utilizando métodos normalizados, métodos não-normalizados e métodos desenvolvidos pelo próprio laboratório. A norma está

dividida em requisitos de gestão, que são relacionados com o funcionamento e eficácia do sistema de gestão da qualidade no laboratório, e requisitos técnicos, relacionados com as competências do pessoal e da metodologia e com os testes de calibração do equipamento (Olivares e Lopes, 2012).

2. Objetivos

Esse trabalho está inserido em um projeto de fomento que visa aprimorar o SGQ no LEMA e atender aos requisitos Norma ABNT NBR ISO/IEC, 17025 para uma futura acreditação. O presente trabalho é a etapa inicial do projeto, e se propõe a organizar o espaço físico do laboratório, mapear o SGQ existente e propor melhorias ao mesmo, e dessa maneira, atender os requisitos técnicos da respectiva norma.

3. Material e Métodos

O Laboratório de Especificação de Mercúrio Ambiental (LEMA), do CETEM (MCTIC), se dedica a análises quantitativas de mercúrio total (HgT) e metil-mercúrio, em concentrações traço, com ordem de grandeza 10 ng/kg, em matrizes biológicas e ambientais. Para as análises de HgT, que é o somatório de mercúrio orgânico e inorgânico, utiliza-se a técnica espectrometria de absorção atômica (AAS) acoplada a forno de grafite (AAS GF) para amostras sólidas ou pelo método do vapor frio (AAS CV) para amostras líquidas. O equipamento utilizado é o RA-915+ da LUMEX, que é seletivo para análises de mercúrio metálico (Hg⁰) e tem correção de fundo baseada no efeito Zeeman, eliminando interferências espectrais.

O LEMA já contava com diversos procedimentos de controle de qualidade, como uso de material de referência certificado (MRC), participação em interlaboratoriais, cálculo da recuperação (Ramos et al., 2017), validação de métodos (Garcia et al., 2017), entre outros. Para o planejamento do projeto de aprimoramento o SGQ foi aplicada a ferramenta da qualidade chamada ciclo PDCA, que se resume nas seguintes etapas: planejar, executar, checar e agir. Na figura 1, o ciclo PDCA do projeto com as suas respectivas etapas a serem cumpridas de forma cíclica:



Figura 1: Ciclo PDCA para aprimoramento do SGQ do LEMA

3.1. Organização e inventário

Inicialmente, foi feito um inventário detalhado dos reagentes, vidrarias, equipamentos, amostras, rejeitos e insumos que se encontram no LEMA, a fim de registrar os pertences e suas condições. A organização do espaço físico do laboratório seguiu princípios descritos no modelo 5S. São cinco princípios: Senso de Utilização, Organização, Limpeza, Saúde ou Melhoria Contínua e Autodisciplina.

3.2. Mapeamento e planejamento

A fim de identificar não conformidades aos itens da norma e pontos de melhoria no SGQ do LEMA, foi respondido um checklist, similar aos utilizados em auditorias internas para os requisitos técnicos da Norma ABNT NBR ISO/IEC, 17025. No checklist estavam perguntas sobre o cumprimento dos requisitos técnicos, e foram atribuídos para cada requisito uma avaliação do desempenho do LEMA. O critério de avaliação foi o seguinte: na avaliação satisfatória o item é atendido e evidenciado; em necessita de melhoria, o item é atendido, porém não evidenciado; e por fim na atribuição insatisfatório, o item não é atendido. Além dessa avaliação, foi feito um relatório de auditoria, onde foi respondido como cada item foi atendido e documentado, também foram feitas propostas para atender e evidenciar os demais.

A partir do checklist e do relatório de auditoria, foi elaborado um plano de ação para cumprir os requisitos da norma no SGQ. Nesse plano de ação foram listados os registros, procedimentos operacionais padrão (POP's) e demais documentos que deveriam ser elaborados e implementados na rotina do LEMA.

4. Resultados e Discussão

4.1. Organização e inventário

Com os dados do inventário foi possível gerenciar de forma mais adequada os recursos do laboratório. Foram identificadas as necessidades de conserto e compras, listadas e construída uma planilha digital para acompanhamento do processo.

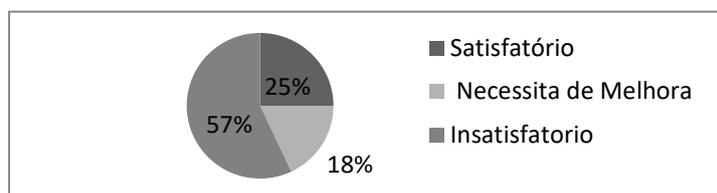
No momento da organização dos reagentes, foi preciso fazer um remanejamento para evitar que itens não compatíveis ou extremamente reativos entre si fiquem juntos, e foi feita a correta sinalização dos perigos. A introdução do conceito 5S no LEMA permitiu melhor aproveitamento do espaço, deixando os itens mais utilizados acessíveis, além de disso, foram retirados itens que não tinham mais utilidade para as atividades.

4.2. Mapeamento e planejamento

Com o resultado do checklist aplicado, Gráfico 1, foi possível identificar que existem muitos pontos a serem melhorados no SGQ do LEMA. O laboratório só atendeu de maneira satisfatória, segundo os critérios desse trabalho, 25% dos requisitos do checklist baseado na respectiva norma. Dentre os pontos positivos encontrados, destacam-se: a participação periódica em interlaboratorias, a utilização, sempre que possível, de métodos

normatizados, a utilização MRC como controle de qualidade, os equipamentos de análise são acurados e seletivos e as instalações físicas são adequadas para o trabalho.

Gráfico 1. Resultado checklist



Na Tabela 1, segue a primeira versão do plano de ação, que conforme o conceito do ciclo PDCA está sempre sendo modificado, para aprimoramento do sistema.

Nessa etapa, também foram identificados também necessidades de melhorias estruturais, compra de itens e treinamento externo para a equipe. Essas demandas foram solicitadas e registradas na planilha aquisições para acompanhamento do processo.

Tabela 1. Plano de ação

Item da ISO 17025 a ser atendido	Documento proposto
5.2. Pessoal	<i>Apostila sobre Análises de mercúrio e controle da qualidade; Treinamento em análises de HgT do LUMEX; Treinamento ISO 17025 e ferramentas da qualidade; Modelo de certificado interno; Ficha de registro da equipe; Fluxograma de hierarquia e Protocolo para seleção equipe.</i>
5.3 Acomodações e condições ambientais	<i>Controle temperatura da geladeira das amostras; Registro limpeza bancada; Registro de limpeza geral; POP limpeza; POP Controle da Qualidade do ar; Registro da qualidade do ar; Protocolo inconformidades ambientais; Protocolo limpeza vidrarias; Protocolo limpeza capela; e Protocolo limpeza balança.</i>
5.4 Métodos de ensaio e calibração e validação de métodos	<i>Protocolo de validação para quantificação de HgT: Matriz líquida; Cálculo incerteza para a quantificação de HgT: Matriz sólida; Cálculo incerteza para a quantificação de HgT: Matriz líquida; Avaliação da incerteza para a para quantificação de HgT: Matriz solida; Avaliação da incerteza para a para quantificação de HgT: Matriz líquida; Instrução de trabalho para os equipamentos; Manual de análises; Manual de preparo de soluções.</i>
5.5. Equipamentos	<i>Ficha de equipamento; Procedimento correção de calibração; e Plano de manutenção de equipamento.</i>
5.6 Rastreabilidade de medição	<i>Manuseio, transporte e estoque de MRC; Controle e uso MRC; Procedimento correção de calibração; e Protocolo de calibração.</i>
5.7. Amostragem	<i>Orientação amostragem ambiental.</i>
5.8 Manuseio de itens de ensaio e calibração	<i>Carta de orientação para envio de amostra; POP transporte de amostra; POP Recepção de amostras; e Livro de Registro de amostras</i>
5.9 Garantia da qualidade de resultados de ensaio e calibração	<i>POP para uso de MRC como CQ; Procedimento Carta controle; Carta controle LUMEX líquido; Ficha de amostra de interlaboratorial; Registro de Resultados de ensaio de interlaboratorial.</i>
5.10 Apresentação de resultados	<i>Laudo de análise atualizado.</i>

Cabe ressaltar que somente a implementação desses documentos citados não garante que todo o requisito seja cumprido de maneira satisfatória.

A execução do plano de ação começou com a documentação dos procedimentos gerais de rotina e segurança, para tanto, elaborou-se um Manual de Boas Práticas Laboratoriais (MBPL). Dentre os objetivos desse manual esta cumprir aos itens 5.3 e 5.8 da respectiva norma. Os temas abordados foram:

- Segurança e prevenção de acidentes: este item fornece orientações básicas relativas a segurança dentro do LEMA e os procedimentos de controle das condições ambientais que interferem na análise.
- Equipamentos, reagentes e vidrarias: a partir do inventário realizado, foi feita uma listagem com todos os pertences sítidos no LEMA e suas condições. Esse item também abrange orientações sobre a organização do laboratório, armazenamento seguro de reagentes e as instruções de trabalho dos equipamentos.
- Recebimento de amostras: Define o protocolo de recebimento, registro, codificação e armazenamento das amostras.
- Aquisição de material e equipamento: fornece orientações sobre os procedimentos que devem ser tomados para requisição de material, assim como, as especificações necessárias.
- Descarte: orienta sobre a destinação adequada dos resíduos produzidos pelo LEMA.

O LEMA já possui um Manual de Análises, porém foi necessário fazer uma atualização do mesmo para adequação aos novos procedimentos e aos requisitos 5.4 e 5.9 da Norma ABNT NBR ISO/IEC 17025. Foram propostas as seguintes mudanças nos procedimentos adotados:

- Protocolo para armazenamento de MRC: esse documento visa garantir as propriedades do MRC e prevenir contaminações por meio de uma estocagem adequada.
- Protocolo para uso e escolha de MRC: esse documento orienta sobre a escolha do melhor MRC para a amostra a ser analisada, baseado no documento “Orientação Para a Seleção e Uso de Materiais De Referência - DOQ-CGCRE-016”. Além desse, uma planilha foi elaborada contendo as informações mais relevantes de cada MRC que o LEMA utiliza, como: concentração no peso seco, umidade, concentração do peso úmido, sub amostra mínima, validade, a afim de garantir o uso correto do MRC.
- Cálculo da estimativa da incerteza para análises HgT em matriz sólida e em matriz líquida: os cálculos foram realizados seguindo das orientações do “GUM - Guia para a expressão de incerteza de medição”. Essa é uma ferramenta de avaliação da metodologia de análise utilizada.
- Validação do procedimento para análise de HgT em urina humana: esse é feito para garantir que o procedimento não-normatizado produz resultados confiáveis. A validação baseou-se em “Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos DOQ-CGCRE-008”
- Elaboração de Carta Controle para análises de HgT em matriz líquida por AAS CV: elaborada para evidenciar o uso de MRC como controle de qualidade nas análises.

Além da introdução de novos protocolos, deu-se prosseguimento às rotinas já implementadas relativas à garantia da qualidade dos resultados, como a realização de ensaios de proficiência interlaboratorias e atualização da Carta Controle para análises de HgT em matriz sólida por meio da técnica AAS GF.

Elaborou-se uma apostila denominada “Análises Químicas de Mercúrio e Controle de Qualidade Laboratorial” (Ramos; Domingos e Castilhos, 2018), e aulas organizadas em slides sobre a Gestão da Qualidade e ISO/IEC 17025 que servirão como treinamento para da equipe do laboratório, visando cumprir as exigências do item 5.2 da respectiva norma. Esse material também já foi utilizado em um treinamento de especialistas do Instituto Nacional de Minas (INAMI), do Ministério de Recursos Minerais e Energia de Moçambique.

Por fim, visando atender o item 5.10, foram incluídas informações no modelo no “Laudo de Análise” emitido pelo LEMA, como: incerteza do método, endereço do LEMA, codificação e umidade das amostras.

5. Conclusão

Esse trabalho aprimorou o SGQ já existente no laboratório, evidenciando a qualidade dos resultados, identificando e corrigindo pontos de não conformidades, aumentando a produtividade e segurança nos processos. Trata-se da etapa inicial para acreditação de ensaios analíticos do LEMA pela Norma ABNT NBR ISO/IEC, 17025 junto ao órgão competente a ser escolhido. Para tanto, há diversas atividades complementares e exigências a serem realizadas, como melhorias na infraestrutura, bem como em procedimentos.

6. Referências Bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 17025:2005 – Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro: ABNT 2005.

EURACHEM / CITAC Guide CG 4 Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd Edition, 2000.

F.M. Garfield, Trends Anal. Chem. 4 (1985) 162.

INMETRO. DOQ-CGCRE-016 Orientação Para a Seleção e Uso de Materiais De Referência, 2010. RJ, Brasil.

INMETRO. DOQ-CGCRE-008 Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaios Químicos. 2002. RJ, Brasil.

LIMA, A.M.G.; DOMINGOS, L.M.; ARAÚJO, P.C.; CASTILHOS, Z.C. Validação de método de análise para determinação de mercúrio total em amostras ambientais e biológicas. In: XVI Congresso Brasileiro de Geoquímica, 2017, Búzios, Brasil.

Olivares, I.R.; Lopes, F.A. Essential steps to providing reliable results using the Analytical Quality Assurance Cycle. Trends in Analytical Chemistry. V 35, p109-121, 2012.

RAMOS, J.Z.; DOMINGOS, L.M.; ARAÚJO, P.C.; CASTILHOS, Z.C. Metodologia de controle de qualidade analítica para quantificação de mercúrio total em amostras ambientais e biológicas. In: XVI Congresso Brasileiro de Geoquímica, 2017, Búzios, Brasil.

RAMOS, J.Z.; DOMINGOS, L.M.; CASTILHOS, Z.C. Análises Químicas de Mercúrio e Controle de Qualidade Laboratorial. Publicação interna do LEMA/CETEM. Rio de Janeiro, 2018.

Estudos de tecnologias hidrometalúrgicas para minérios de terras-raras:
Extração seletiva de elementos de terras-raras a partir de um concentrado de
monazita

Studies of hydrometallurgical technologies to rare earths ores: Selective
extraction of rare earth elements from a monazite concentrate

João Victor de Moraes Silva

Bolsista PCI, Técnico em Química

Marisa Nascimento

Supervisora, Engenheira Química, D. Sc.

Resumo

Elementos terras-raras podem ser definidos como os lantanídeos, incluindo ítrio e escândio. Esses elementos possuem grande aplicação tecnológica devido às suas propriedades físicas e químicas particulares. Dentre outras possibilidades, tais elementos podem ser encontrados na natureza na forma dos minerais monazita e xenotima. O presente trabalho visa testar melhores condições para o processo de extração de elementos terras-raras, de modo a obter um maior percentual de terras raras no licor de lixiviação, e um percentual menor de contaminantes. O concentrado mineral monazítico estudado possui um alto teor de ferro em sua composição, fazendo com que este metal seja um dos principais contaminantes. A presença do ferro em altas quantidades pode ocasionar um alto consumo de reagente, o que não é desejável, já que isso pode tornar o processo caro, ineficiente e pouco sustentável. As fases minerais de ferro e metais terras-raras se encontram intercrescidas no concentrado, dificultando a separação física dos mesmos. As etapas de extração de terras-raras estudadas serão o baking ácido e a posterior lixiviação. Neste trabalho, foram realizados oito testes, onde são estudadas as variáveis: proporção ácido-amostra, tempo de forno, temperatura de forno, tempo de lixiviação, temperatura de lixiviação e proporção água-amostra na lixiviação. Os resultados obtidos foram satisfatórios no sentido de que pode-se perceber certo grau de seletividade de extração de lantânio frente ao ferro em determinadas condições de ensaio. Isso mostra a possibilidade de otimização do processo em pesquisas posteriores. Vale ressaltar que lantânio foi usado como referência devido à sua presença em maior quantidade na amostra, quando comparada aos outros elementos terras-raras presentes.

Palavras chave: terras-raras, extração, lixiviação, seletividade.

Abstract

Rare-earth elements can be defined as the lanthanides, including yttrium and scandium. These elements have large technological application due to their particular physical and chemical properties. Among others possibilities, such elements can be find in nature in the form of the minerals monazite and xenotime. This work

have the objective of testing better conditions for the extraction process of rare-earth elements, obtaining a higher percentual of rare-earth elements in the leaching liquor, and a lesser percentual of contaminants. The monazitic concentrated mineral studied here has high content of iron in his composition, and it makes this metal one of the principal contaminants. Iron, in high amounts, can generate a high reagent consumption, which is not desired, because this can lead to an expensive e inefficient process. The mineral phases of iron and rare-earth metals are intergrown in the concentrate, and it makes the physical separation a hard operation. The stages of rare-earth elements extraction studied in this work will be sulfuric acid baking and leaching. In this work, were done eight tests, where the variables studied were: acid/ sample proportion, oven time, oven temperature, and water/sample proportion in leaching. The results obtained were satisfactory because certain selectivity in the extraction percentual of lanthanum in relation to iron can be perceived in determined assay conditions. It shows the possibility of optimization of the process in next researches. The motivation for using lanthanum as a reference was the fact that this element is present in the sample in greater quantity when compared to other rare-earth elements.

Key words: rare-earth elements, extraction, selectivity, leaching

1. Introdução

Na tabela periódica os elementos de número atômico 57 a 71 representam os chamados elementos terras-raras, além do ítrio e escândio (Abrão, 1994). Tais elementos possuem importante aplicação tecnológica e podem ser usados em refino de petróleo, como o lantânio, e também na produção de celulares, como o disprosio, por exemplo. Os elementos de terras-raras são distribuídos na natureza sob a forma de minerais como, por exemplo, a monazita, a xenotima, e a bastnaesita (Gupta e Krishnamurthy, 1992). A monazita consiste em um mineral fosfatado de terras-raras leves, em maior parte (La, Ce, Pr e Nd) e tório. Já a xenotima pode ser classificada como um fosfato de ítrio (Y), contendo também elementos terras-raras pesados e óxidos de terras-raras (Ce, La, Nd e Pr) com concentrações menores que as da monazita (Ribeiro, *et al*, 2014). No cenário mundial a China lidera a produção de terras-raras, possuindo minas que apresentam as maiores produções. Atualmente, o Brasil é fortemente dependente de importação para obtenção de compostos de terras-raras, e a alta necessidade tecnológica desses elementos justifica a pesquisa por melhorias de processo, com o intuito de favorecer a concorrência mundial na área.

Muitas vezes, como no caso dos minérios tratados neste trabalho, os elementos terras-raras se encontram associados a muitos outros compostos no minério, de forma razoavelmente complexa. Isso gera a necessidade de tratamentos químicos seletivos, que sejam capazes de extrair o máximo de elementos de interesse, e extrair o mínimo de elementos contaminantes. É possível pensar que isso possibilitaria uma posterior etapa de purificação mais barata e eficiente. Dentre as tecnologias de processo químico existentes, estão a lixiviação ácida ou alcalina sob pressão, e o baking ácido seguido de lixiviação com água, por exemplo. Esta última metodologia será a abordada neste trabalho.

Em suma, o baking ácido da monazita consiste em tratamento térmico do minério com ácido sulfúrico concentrado, com o intuito de transformar os fosfatos de terras-raras em sulfatos. Estes sulfatos são levados à lixiviação aquosa, com o objetivo de solubilizar os elementos de terras-raras para o licor. No entanto, em concentrados minerais com alto teor de ferro o processo pode ser prejudicado pelo alto consumo de ácido na extração conjunta desse elemento, levando-o para o licor final e necessitando assim de posterior tratamento de remoção.

2. Objetivos

Testar diferentes parâmetros de ensaios de baking ácido e lixiviação aquosa para um concentrado monazítico com altos teores de Fe, com o intuito de obter maiores percentuais de elementos terras-raras no licor de lixiviação, e menores percentuais de ferro.

3. Material e Métodos

Para obtenção do licor de lixiviação a partir do concentrado monazítico, foi utilizada a técnica de baking ácido seguida de uma lixiviação com água. Os parâmetros estudados foram variados de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1. Planejamento de experimentos e as variáveis estudadas.

Testes	Proporção ácido/amostra (t/t)	Tempo de forno (h)	Temperatura do forno (°C)	Tempo de lixiviação (h)	Temperatura de lixiviação (°C)	Proporção água/amostra na lixiviação (t/t)	Proporção água/amostra na lavagem (t/t)
1	1.0	3	750	0.5	25	2	2
2	1.0	3	550	1	5	2	2
3	1.0	1	750	0.5	5	3	2
4	0.5	3	550	0.5	25	3	2
5	1.0	1	550	1	25	3	2
6	0.5	1	750	1	25	2	2
7	0.5	3	750	1	5	3	2
8	0.5	1	550	0.5	5	2	2

Para a etapa de baking ácido, em um cadinho de porcelana foram pesados aproximadamente 30,0g de concentrado mineral monazítico em uma balança de prato aberto (marca BEL). A este cadinho também foi adicionado a quantidade de ácido sulfúrico P.A. (VETEC) correspondente à proporção ácido/amostra (t/t) previamente indicada na tabela 1 para o teste em questão, pesada na mesma balança de prato aberto. Com auxílio de bastão de vidro, os componentes foram misturados por 5 minutos e, após isso, a mistura foi levada a um forno mufla (FORNACO). A mistura permaneceu no forno mufla no tempo e temperatura indicados para cada teste.

Após 24 horas de resfriamento, o conteúdo sólido do cadinho foi transferido para um recipiente contendo água destilada (previamente pesada em balança de prato aberto, segundo a proporção água/amostra de lixiviação) e

foi lixiviado, respeitando-se o tempo e a temperatura de lixiviação de cada ensaio. Os ensaios com lixiviação a 5°C foram realizados em agitador orbital com resfriamento (marca LACTEA), e os ensaios com lixiviação a 25°C foram realizados em uma placa com agitação magnética (marca IKA).

Um papel de filtro quantitativo foi pesado em balança de prato aberto, e então foi usado para a filtração à vácuo do lixiviado, com auxílio de funil de Büchner e kitasato. Nesta etapa, após a suspensão resultante da lixiviação ser adicionada sobre o aparato de filtração, a água de lavagem foi utilizada para transferir ao filtro o restante de lixiviado aderido ao recipiente de lixiviação. Dessa forma, obteve-se um resíduo sólido retido no filtro, e um licor de lixiviação contido no kitasato.

O licor contido no kitasato foi transferido para uma proveta, para que o volume fosse medido, e posteriormente transferido para um recipiente. Já o filtro contendo o resíduo sólido úmido foi seco em estufa (marca ONDONTORBRAS) à 60°C, por 24h. Após resfriamento em dessecador, o filtro com o sólido seco foi pesado. O sólido então foi pulverizado com auxílio de gral e pistilo e enviado para análise de FRX (Axios). Os percentuais de extração de lantânio e ferro foram calculados por diferença, utilizando-se os resultados obtidos por FRX da amostra mãe, e do resíduo sólido obtido ao final do procedimento. O valor de extração de La foi utilizado como referência de resultados por este elemento se apresentar, dentre as terras-raras contidas, em maior teor na amostra de concentrado.

4. Resultados e Discussão

De acordo com resultados de difração de raios-X realizados para ensaios anteriores, a monazita foi a principal fase mineral contendo elementos terras-raras e o ferro estava distribuído em fases minerais como goetita, hematita e magnetita. Outras fases minerais estavam presentes na amostra e não foram contempladas nesse estudo. A análise quantitativa realizada por fluorescência de raios-X foi apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química (em %) do concentrado mineral de monazita, obtida por fluorescência de raios-X (Axios)

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	TiO	ZrO ₂	CeO ₂	PbO	ThO ₂
0.22	0.67	0.56	4.50	3.20	0.20	4.00	0.14	0.76	0.34	0.34
MnO	Fe ₂ O ₃	ZnO	SrO	Nb ₂ O ₅	BaO	La ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	S
3.30	57.00	0.31	0.30	3.90	6.70	0.87	0.17	0.69	0.24	1.90

Ao realizar o baking ácido, é esperado que a reação 1 ocorra:



Onde ETR significa elemento terra-rara.

Os sulfatos de terras-raras são solúveis em água e sua solubilidade diminui com o aumento da temperatura (Meck Index, 1976). Após a lixiviação com água tais sais são solubilizados e levados ao licor (Kim, *et al.* 2012).

A tabela 3 mostra os percentuais de extração obtidos para o ferro, como contaminante, e o lantânio.

Tabela 3: exposição de resultados.

Ensaio	% de extração de Fe	% de extração de La	Razão (% ext. La/% ext. Fe)
1	10,13	23,56	2,33
2	59,23	88,20	1,49
3	13,28	31,62	2,38
4	42,84	91,47	2,14
5	58,08	90,53	1,56
6	27,71	22,30	0,80
7	10,69	32,87	3,07
8	43,66	82,56	1,89

Os percentuais de extração de lantânio variaram entre 22,30% no ensaio 6 e 91,47% no ensaio 4. Para Fe os percentuais de extração variaram entre 10,13% no ensaio 1 e 59,23% no ensaio 2. É possível perceber uma variação da razão de seletividade ao longo dos 8 experimentos, o que pode indicar que a variação dos parâmetros experimentais pode ter uma influência na seletividade (%ext. La / %ext. Fe). No ensaio 4, por exemplo, obteve-se a maior extração de lantânio (91,47%) com uma extração de 42,84% de ferro. Isso correspondeu a uma razão %ext. La / %ext. Fe igual a 2,14. No ensaio 7, por outro lado, obteve-se a maior razão entre os percentuais de extração, 3,07. No entanto, obteve-se um percentual de extração de lantânio baixo para o mesmo teste (32,87%), indicando a necessidade de estudo dos efeitos dos parâmetros experimentais.

Com o auxílio do grupo de trabalho realizou-se uma análise estatística dos resultados obtidos, com o objetivo de determinar quais variáveis são as mais significativas no processo, isto é, quais variáveis mais influenciam no percentual de extração de Fe e La. Assim, a partir dos resultados dessa análise, a temperatura de forno e a proporção ácido/amostra no baking foram determinadas como variáveis mais significativas no processo. Portanto, uma investigação mais efetiva deverá ser realizada sobre essas duas variáveis de processo com o objetivo de otimizar a rota em termos de maior seletividade das terras-raras frente ao Fe, mantendo-se altos valores para a extração das mesmas.

5. Conclusão

Com os resultados obtidos é possível pensar que há a possibilidade de atingir razoáveis graus de seletividade na extração de terras-raras em relação ao ferro, porém ainda há a necessidade de se realizar a otimização dos parâmetros para atingir tal objetivo. Para isso, estão sendo realizadas réplicas dos ensaios, para confirmar os resultados e, posteriormente, o procedimento será estudado através das variáveis mais significativas do

processo, de modo que se consiga determinar melhores seletividades de extração. Feito isso, se faz também necessária uma análise econômica para, por exemplo, determinar qual o percentual mínimo de extração de lantânio que se faz economicamente viável para manter o processo, dentre outros motivos.

6. Agradecimentos

Presto cordiais agradecimentos a todos os colaboradores do Cetem, aos companheiros de laboratório Matheus Faria, Raphael Cruz e Willen Braz, à família, e ao CNPq, pela assistência financeira.

7. Referências Bibliográficas

ABRÃO, ALCÍDIO. Nomenclatura. **Química e tecnologia das terras-raras/Por Alcídio Abrão**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, p.1, 1994.

GUPTA, C.K.; KRICHNAMURTHY, N. **Extractive metallurgy of Rare Earths**,. 2.ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 2004. 839p.

KIM, E.; OSSEO-ASARE, K. **Hydrometallurgy**,. vol. 113-114, 2012, p. 67-78.

O'NEIL, M.J. **The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals**, 9 ed. New Jersey: Merck, p.704, 1976.

RIBEIRO, V. M.; SANTOS, R. L. C. **Série de estudos e documentos: Breve Revisão Bibliográfica dos Processos de Lixiviação de Minérios e Concentrados de Terras Raras**. 1. ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2014. v. 84. 54p.

Decomposição de amostras de minério de ferro utilizando forno de micro-ondas para a determinação de ferro

Decomposition of iron ore samples using a microwave oven for the determination of iron

Lucilene Santana de Oliveira

Bolsista de Capacitação Institucional, Técnica em Química

Manuel Castro Carneiro

Supervisor, Químico

Resumo

A etapa de decomposição de amostras é a mais crítica e demorada de um método analítico, apresenta o maior custo da análise e onde se cometem mais erros. O emprego de um forno de micro-ondas para a decomposição de amostras é uma alternativa aos procedimentos convencionais já que permite o uso de temperaturas mais elevadas, com conseqüente aumento do poder oxidante dos ácidos utilizados; reduz o tempo de preparo das amostras e os problemas associados com perdas dos componentes mais voláteis e contaminação. O estudo apresentado nesse trabalho indicou que o método convencional de aquecimento em placa elétrica utilizado para a decomposição de amostras de minério de ferro e determinação de Fe total por dicromatometria pode ser substituído por um método envolvendo forno de micro-ondas e determinação por espectroscopia de absorção atômica com chama devido às inúmeras vantagens apresentadas nesse último método. Precisão e recuperações foram $\leq 1,3\%$ e $\geq 84\%$, respectivamente.

Palavras chave: minério de ferro; determinação de ferro total; forno de micro-ondas.

Abstract

The step of sample decomposing is the most critical and time-consuming of an analytical method, presenting the highest cost of analysis and more errors are committed. The use of a microwave oven for the decomposition of samples is an alternative to conventional procedures since it allows the use of higher temperatures, with consequent increase of the oxidizing power of the acids used; reduces the sample preparation time and the problems associated with losses of the more volatile components and contamination. The study presented in this work indicated that the conventional electric plate heating method used for the decomposition of iron ore samples and determination of total Fe by dichromatometry can be replaced by a method involving microwave oven and determination by flame atomic absorption spectroscopy due to the numerous advantages presented in this last method. Accuracy and recoveries were $\leq 1.3\%$ and $\geq 84\%$, respectively.

Keywords: iron ore; determination of total iron; microwave oven.

1. Introdução

Os minérios de ferro brasileiros são majoritariamente hematíticos, constituídos basicamente por hematita, magnetita, goethita, além de alguns minerais de ganga, principalmente quartzo. Esses minérios representam uma importante parcela na economia mundial e nacional, principalmente como matéria-prima para o aço, que é largamente utilizado em diversos setores. Portanto, a caracterização química e física de minérios é uma etapa fundamental para o aproveitamento de um recurso mineral de forma otimizada, pois fornece ao engenheiro os subsídios necessários ao correto dimensionamento da rota de processo, otimizando o rendimento global de uma planta.

A caracterização química das amostras sólidas envolve basicamente duas etapas: (i) decomposição da amostra e (ii) determinação do (s) analito (s). A etapa de decomposição de amostras é a etapa mais crítica e demorada de um método analítico e onde se cometem mais erros. Atualmente, são encontrados na literatura diferentes métodos de decomposição de amostras geológicas para a caracterização química. Um dos métodos mais antigos e utilizados é a decomposição por via úmida. Geralmente é utilizado um ácido ou uma mistura de ácidos minerais, aquecidos, em frascos abertos ou fechados. A decomposição por via úmida em frascos abertos apresenta como vantagem a utilização de uma grande massa de amostra. Entretanto, apresenta desvantagens tais como o risco de contaminação pelo meio externo e a perda de analitos voláteis. Por outro lado, frascos fechados permitem o uso de temperaturas mais elevadas, com conseqüente aumento do poder oxidante dos ácidos utilizados e com menor risco da perda de analitos por volatilização. Desta forma, o emprego de micro-ondas como fonte de energia para a decomposição de amostras apresenta-se hoje, como uma alternativa aos procedimentos convencionais já que reduz o tempo de preparo das amostras e os problemas associados com perdas dos componentes mais voláteis e contaminação.

Define-se como energia micro-ondas, a faixa do espectro eletromagnético que compreende comprimentos de onda entre 0,1 a 100 cm. Esta energia é uma radiação eletromagnética não ionizante que provoca o movimento das espécies em solução pela migração de íons e/ou rotações de dipolo, causadas pelo elevado número de vezes em que o campo eletromagnético se alterna. Devido a esse mecanismo de “stress” induzido, ocorre o aquecimento, não por fontes externas, mas sim pela interação entre as micro-ondas e as moléculas polares da solução-amostra.

A dicromatometria é muito utilizada para a determinação de ferro em solução. O reagente titulante é o dicromato de potássio que não é um agente oxidante tão poderoso quanto o permanganato de potássio, mas tem muitas vantagens sobre este reagente. Pode ser obtido puro, é estável até seu ponto de fusão e, por isso, é um padrão primário excelente. Pode-se preparar solução de concentração exatamente conhecida pela pesagem do sal seco e puro e dissolução no volume apropriado de água. Além disto, as soluções aquosas são indefinidamente estáveis, se forem adequadamente protegidas contra evaporação. As soluções de dicromato são reduzidas com menos facilidade por matéria orgânica que as de permanganato, e também são estáveis em relação à luz. O dicromato é utilizado em meio ácido, pois ele é um forte oxidante nesse meio, e também por que em meio básico o dicromato seria convertido a cromato.

O método dicromatométrico utilizado para a determinação de ferro total se baseia na titulação de ferro, previamente reduzido a Fe (II) pelo cloreto de estanho (II), com solução padrão de dicromato de potássio. Após redução do ferro, cloreto de mercúrio (II) é adicionado para eliminar o excesso de cloreto de estanho (II), pois este é um redutor forte, que consumiria o dicromato, levando a erros na determinação da concentração de ferro na amostra. A coloração verde, devida aos íons Cr⁺³ que se formam pela redução do dicromato de potássio, impossibilita a percepção do ponto final da titulação pelo dicromato mediante a simples inspeção visual da solução. Portanto, um indicador redox que proporcione mudança de cor forte e segura é adicionado. Os indicadores apropriados para o emprego em titulações com o dicromato incluem o ácido N-fenilntranílico e o difenilaminossulfonato de sódio (ou difenilaminossulfonato de bário). Na titulação de ferro (II) em presença de ácido clorídrico ou sulfúrico, a difenilamina e seus derivados não dão um ponto final nítido e a mudança de coloração ocorre prematuramente em virtude de oxidação parcial do indicador antes da completa oxidação de ferro (II). Entretanto, a adição de ácido fosfórico assegura uma nítida mudança de coloração no ponto de equivalência. O ácido fosfórico forma um complexo com o íon ferro (III) baixando assim o potencial do sistema ferro (III) /ferro (II). A Tabela 1 apresenta os potenciais de redução. As reações envolvidas (1, 2, 3) são representadas a seguir:

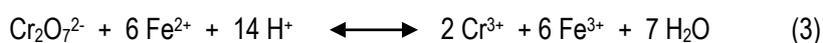
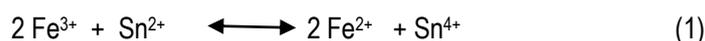


Tabela 1. Potenciais de redução das espécies envolvidas na titulação

Espécies	Potencial de redução (V)
Cr ₂ O ₇ ²⁻ / Cr ³⁺	+1,33
difenilaminossulfonato de sódio	+0,76
Fe ³⁺ / Fe ²⁺	+ 0,77*
Fe ³⁺ / Fe ²⁺	+0,51**

*potencial normal; **potencial após a adição da solução fosfo-sulfúrica.

2. Objetivos

Implementar na COAMI/CETEM o método de decomposição de minérios de ferro utilizando forno de micro-ondas. Após essa etapa, a concentração de ferro total será determinada por dicromatometria e também por espectroscopia de absorção atômica com chama (EAA).

3. Material e Métodos

Forno de micro-ondas Anton Paar modelo Multiwave Pro foi utilizado na decomposição das amostras. Um espectrômetro de absorção atômica com chama foi utilizado para a determinação de Fe. As medidas foram

realizadas a 248,3 nm, utilizando uma lâmpada de catodo oco e uma fenda de 0,2 nm. Uma mistura de ar e acetileno foi utilizada para atomizar Fe na solução-amostra.

Toda a água utilizada foi previamente purificada utilizando um deionizador da Aquapur. Todos os reagentes foram de grau analítico.

Um material de referência certificado (MRC) de minério de ferro foi utilizado para avaliar a exatidão e precisão dos métodos NCS DC 14033 contendo 61,68% de Fe total.

3.1. Procedimento de decomposição utilizando aquecimento em placa elétrica

Uma alíquota de 300 mg de amostra foi transferida para um bécher de 250 mL. Uma alíquota de 30 mL de ácido clorídrico concentrado foi adicionada. A mistura foi aquecida em placa elétrica por 13 h. Após arrefecimento à temperatura ambiente, a mistura foi filtrada em papel de filtro C41 faixa preta (Unifil). O filtrado foi transferido para um bécher de 400 mL, e aquecido para evaporação e redução do volume da solução (filtrado A). O papel de filtro contendo o resíduo foi colocado em um cadinho de Pt e em seguida na mufla (750-800°C) por 1 h. Após arrefecimento do cadinho, foram adicionadas gotas de uma solução de H₂SO₄ 1:1 (v/v) seguidas de 5 mL HF concentrado. A mistura foi então, aquecida, até secar, para remover a sílica e o excesso de H₂SO₄. Em seguida, 2 g de pirossulfato de potássio foram adicionados para fusão do resíduo. O resíduo foi aquecido até completa fusão em bico de Bunsen. Após arrefecimento à temperatura ambiente, o cadinho foi transferido para um bécher de 250 mL, e 25 mL de água e 5 mL de HCl concentrado foram adicionados. O bécher foi aquecido em placa elétrica para dissolver a massa fundida. O cadinho foi removido e lavado, e a água de lavagem foi recolhida no bécher. O valor do pH da solução foi ajustado para levemente alcalino com NH₄OH concentrado, e a mistura foi então, aquecida. O precipitado contendo o hidróxido de ferro formado foi separado por filtração em papel de filtro C41 faixa preta (Unifil) e lavado com água quente. O filtrado foi descartado. O precipitado recolhido no papel de filtro foi dissolvido adicionando 10 mL de uma solução aquecida de HCl 1:2 (v/v). Em seguida, pequenos volumes de uma solução aquecida de HCl 1:50 (v/v) (6-8 vezes) e pequenos volumes de água (2 vezes) foram adicionados sequencialmente ao papel de filtro para lavagem. Todas as soluções resultantes da dissolução foram recolhidas no bécher contendo o filtrado A. A solução resultante foi evaporada até um volume de 30 mL, arrefecida à temperatura ambiente, e transferida para um balão volumétrico de 100 mL. O volume foi completado com água.

3.2. Procedimento de decomposição utilizando aquecimento em forno de micro-ondas

Uma alíquota de 300 mg de amostra foi transferida para um vaso de reação do forno de micro-ondas. Uma alíquota de 6 mL de ácido clorídrico concentrado foi adicionada. A mistura foi aquecida no forno de micro-ondas por 5 min utilizando potência de 1500 W e patamar de 30 min. Após arrefecimento à temperatura ambiente, a solução foi transferida para balão volumétrico de 100 mL e avolumado com água.

3.3. Titulação de Fe por dicromatometria

Uma alíquota de 60 mL de solução- amostra (e do branco) resultante de cada procedimento de decomposição foi transferida para um frasco Erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, foram adicionados: 4 mL de uma solução de SnCl₂ 50% m/v em solução de HCl 1:2, 10 mL de uma solução de HgCl₂ saturado, 30 mL de uma solução contendo H₂SO₄ 15% v/v + H₃PO₄ 15% v/v e 5 gotas de difenilamino sulfonato de bário (0,2% v/v em água). Após essa etapa, a solução foi titulada com uma solução de K₂Cr₂O₇ 0,0167 mol L⁻¹ até o aparecimento de cor lilás. A concentração de Fe na amostra foi calculada utilizando a equação (4). Os números 2 e 6 correspondem ao número de moles de Cr e Fe que participam da reação de oxi-redução, respectivamente.

$$C_{\text{Fe}(\%)} = \frac{2 \times C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \times (V_1 - V_2)_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{6 \times m_{\text{amostra}} \times v/V} \times 100 \quad (4)$$

Onde:

Conc. _{K₂Cr₂O₇} - Concentração da solução de K₂Cr₂O₇ em mmol L⁻¹

V_{1 K₂Cr₂O₇} – Volume da solução de K₂Cr₂O₇ gasto na titulação da solução-amostra em mL

V_{2 K₂Cr₂O₇} – Volume da solução de K₂Cr₂O₇ gasto na titulação do branco em mL

m_{amostra} – massa da amostra em g

v – volume titulado da solução-amostra em mL

V – volume da diluição da amostra em mL

3.4. Determinação de Fe por EAAS

Soluções-padrão de 5, 25, 50 mg L⁻¹ foram preparadas em HNO₃ 5% (v/v) e utilizadas como padrões da curva de calibração para determinação de Fe por EAAS.

4. Resultados e Discussão

O método de decomposição envolvendo aquecimento em placa elétrica é muito demorado (aproximadamente 30 h), laborioso e utiliza muitos reagentes. Por outro lado, o método de decomposição em forno de micro-ondas é mais rápido, pois o tempo de decomposição da amostra em HCl é de 30 min. Também, o método de EAA é menos laborioso e mais rápido que a dicromatometria.

Boa precisão (0,6 – 1,3%) e recuperações satisfatórias (84 – 113%) foram encontradas para todos os métodos (Tabela 1) no material de referência certificado (MRC) NCS DC 14033 contendo 61,68% de Fe total. Em face do exposto, os métodos de decomposição com aquecimento em placa elétrica e dicromatometria deveriam ser substituídos por aquecimento em forno de micro-ondas e EAA para a determinação de Fe total em amostras de minério de ferro.

Tabela 1. Concentrações e recuperações de Fe total obtidas por decomposição das amostras em placa de aquecimento elétrica (PAE) ou forno de micro-ondas (MO) e determinação por dicromatometria (DICRO) ou espectroscopia de absorção atômica com chama (EAA) (n = 3).

	Concentração ^a	Recuperação ^b		Concentração ^a	Recuperação ^b
PAE + DICRO	52,09 ± 0,30	84	PAE + EAA	69,12 ± 0,50	112
MO + DICRO	62,63 ± 0,35	102	MO + EAA	69,74 ± 0,88	113

a – concentração ± desvio-padrão (%) b – Recuperação (%)

5. Conclusão

O método de decomposição de amostras de minérios de ferro utilizando aquecimento em placa elétrica e de determinação de Fe total por dicromatometria pode ser substituído por aquecimento em forno de micro-ondas e determinação por EAA, devido à rapidez, menor consumo de reagentes e menor número de homens-hora trabalhadas. Esse método também apresentou boa precisão (1,3%) e recuperações satisfatórias (113%).

6. Agradecimentos

Ao meu orientador, Dr. Manuel Castro Carneiro, à Dra. Maria Inês Couto Monteiro pela valiosa correção do texto, a Kátia de Cássia B. Alexandre, Andrey Linhares e Sônia Silva, pelo companherismo e ajuda na elaboração do trabalho, ao Sr. José Antônio Pires de Mello pela confiança em meu trabalho, ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão de bolsa.

7. Referências Bibliográficas

- ARRUDA, M.A.Z., SANTELLI, R.E. Mecanização no Preparo de Amostras por Microondas: O Estado da Arte, *Química Nova*, v. 20, nº 6, p. 638-643, 1997.
- FONTES, A.V. **Caracterização Tecnológica de minério de ferro**. Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro, 2013.
- KINGSTON, H.M., JASSIE, L.B. **Introduction to Microwave Sample Preparation. Theory and Practice**, ACS, Professional Reference Book, Washington, 1998.
- SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.G. **Fundamentals of Analytical Chemistry**, Saunders College Publishing, ed. 6, 1992.
- DE PAULA, GABRIELA. **Volumetria de Oxi, Dicromatometria**. Disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAABvUkAK/volumetria-oxi-dicromatometria>

Processamento de amostras de rochas para o desenvolvimento de materiais de referência de remineralizadores de solo

Processing of rock samples for the development of reference materials of soil remineralizers

Roberto Lustosa Pereira

Bolsista PCI, Técnico

Maria Alice C. de Goes

Supervisora, Eng. Metalúrgica, D.Sc.

Resumo

Materiais de origem natural, como rochas, minérios e minerais são heterogêneos. Por meio de operações de cominuição e homogeneização, a heterogeneidade do material pode ser reduzida, possibilitando a obtenção de unidades de material de referência que contenham uma porção representativa do todo amostrado. O processo de amostragem realizado no Laboratório PMRC do CETEM se mostra eficaz para obtenção de amostras representativas, não apenas em relação à massa, mas também em relação à distribuição de tamanho de partículas. A informação sobre a distribuição da granulometria e a densidade aparente das amostras de alimentação é fundamental para o estabelecimento das condições operacionais de moagem com bolas.

Palavras chave: material de referência, rocha, processamento de material, moagem com bolas.

Abstract

Natural materials such as rocks, ores and minerals are heterogeneous. By means of comminution and homogenization operations, the heterogeneity of the material can be reduced, making it possible to obtain units of reference material containing a representative portion of the whole sampled. The sampling process performed at CETEM's PMRC Laboratory is effective in obtaining representative samples, not only in relation to the mass, but also in relation to particle size distribution. The information on particle size distribution and bulk density of feed samples is critical for the establishment of ball milling conditions.

Key words: reference material, rock, material processing, ball milling.

1. Introdução

Os remineralizadores de solo (pós de rocha) foram incluídos como uma categoria de insumo agrícola no Brasil, segundo a Lei Nº 12.890, de 10 de dezembro de 2013 (BRASIL, 2013). E, conforme o Decreto Nº 8.384, de 29 de dezembro de 2014, remineralizador é definido como: “material de origem mineral que tenha sofrido apenas redução e classificação de tamanho de partícula por processos mecânicos e que, aplicado ao solo, altere os seus índices de fertilidade, por meio da adição de macronutrientes e micronutrientes para as plantas, e promova a melhoria de propriedades físicas, físico-químicas ou da atividade biológica do solo” (BRASIL, 2014).

A produção de material de referência certificado de agrominerais é um dos projetos do Subprograma II – Agrominerais do Programa Minerais Estratégicos do Plano Diretor do CETEM (2017-2021). No desenvolvimento de um material de referência, a etapa de processamento da matéria prima tem por objetivo preservar a integridade do material e garantir que a homogeneidade entre unidades de material de referência seja adequada ao uso pretendido. Este é um requisito de produção exigido para os produtores de material de referência, segundo a norma ABNT NBR ISO 17034 (ABNT, 2017).

Materiais de origem natural, como rochas, minérios e minerais são heterogêneos. Por meio de operações de cominuição e homogeneização, a heterogeneidade do material pode ser reduzida, possibilitando a obtenção de unidades de material de referência que contenham uma porção representativa do todo amostrado. A moagem é o último estágio do processo de fragmentação. Neste estágio as partículas são reduzidas, pela combinação de impacto, compressão, abrasão e atrito, a um tamanho adequado. Um estudo de moagem consiste no estabelecimento das condições de operação tais como velocidade de operação, tempo de operação, granulometria da alimentação, fração do volume do moinho ocupado pela carga de meio moedor e tamanho do meio moedor.

2. Objetivos

O objetivo principal do trabalho é determinar a distribuição da granulometria e a densidade aparente de amostras de basalto e de diabásio, para a alimentação do moinho de bolas em alta alumina Paul O. Abbe CLM-40, recentemente instalado no Laboratório do Programa Material de Referência Certificado - PMRC do CETEM.

3. Material e Métodos

As matérias primas de basalto e de diabásio foram fornecidas pelo Grupo Siqueira. Duas amostras de basalto provenientes, respectivamente, das Pedreiras Siqueira e Pirajú, e duas amostras de diabásio provenientes, respectivamente, das Pedreiras Diabásio e Mandaguari, foram processadas Laboratório do Programa Material de Referência Certificado - PMRC do CETEM. A massa inicial e a composição mineralógica das amostras são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Massa inicial e composição mineralógica das amostras de basalto e de diabásio.

Matéria Prima	Tipo de Rocha	Massa Inicial (kg)	Composição Mineralógica				
			Piroxênio	Plagioclásio	Opacos	Vidro	Clorita
Siqueira	basalto	105,60	40%	50%	10%	-	-
Piraju	basalto	92,95	30%	50%	13%	2%	5%
Diabásio	diabásio	87,20	40%	45%	10%	-	-
Mandaguari	diabásio	69,40	40%	50%	10%	-	-

As características técnicas do moinho Paul O. Abbe CLM-40 e do meio moedor, disponíveis no Laboratório do PMRC, estão descritas na Figura 1.

Uma regra prática para moagem com bolas é operar com alimentação com um tamanho máximo de partícula 10 vezes menor que o diâmetro da maior bola.



Figura 1. Moinho Paul O. Abbe CLM-40 e meio moedor.

Inicialmente, as matérias primas, conforme recebidas, foram submetida às etapas de homogeneização, quarteamento e divisão utilizando alimentador vibratório e divisor rotativo, com doze coletores acoplados. A velocidade do alimentador foi ajustada para obtenção de um fluxo de material homogêneo e contínuo. O quarteamento do material foi realizado juntando os quartos opostos e retornando o material ao silo do alimentador vibratório. A Figura 2 mostra o processo de amostragem e o esquema de quarteamento do material.

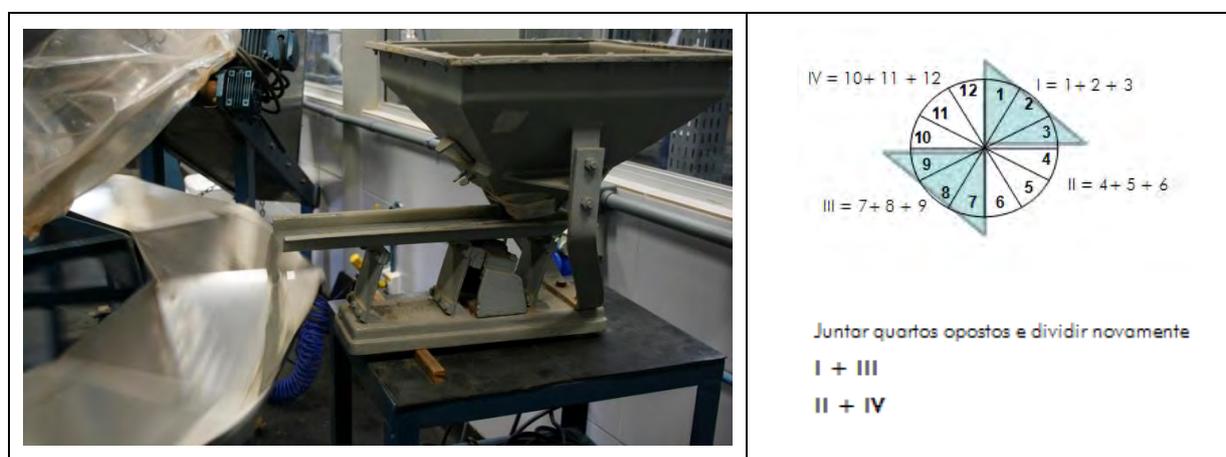


Figura 2. Processo de amostragem e esquema de quarteamento.

Após divisão do material em doze amostras, uma das amostras (AMOSTRA 1) foi selecionada para a obtenção de subamostras, com massa inferior a 1 kg, para os ensaios de peneiramento e determinação da densidade aparente. O ensaio de peneiramento, a úmido, foi realizado, em duplicata, utilizando peneirador vibratório e a seguinte série de peneiras: 1,700; 1,180; 0,850; 0,600; 0,420; 0,300; 0,212; 0,150; 0,106; 0,075; 0,053; 0,045 e 0,038 mm.

Para garantir um tamanho máximo de partícula menor que 2,5 mm, as matérias primas foram classificadas em 2,38 mm, sendo o material acima deste tamanho britado, utilizando o britador ESSA JC2501, e, em seguida, retornado à amostra original. Cada amostra de basalto e de diabásio, após britagem, foi submetida às etapas de homogeneização, quarteramento, divisão e obtenção de subamostras para os ensaios de peneiramento e determinação da densidade aparente. O ensaio de peneiramento, a úmido, foi realizado, em duplicata, utilizando peneirador vibratório e a seguinte série de peneiras: 2,360; 1,700; 1,180; 0,850; 0,600; 0,420; 0,300; 0,212; 0,150; 0,106; 0,075; 0,053; 0,045 e 0,038 mm.

A densidade aparente de um material considera o volume total da amostra, inclusive o espaço vazio entre os grãos que a compõem (J.A. Sampaio & F.A.N.G. Silva, 2007) A medida da densidade aparente foi realizada pesando-se a massa de material que ocupa o volume de uma proveta graduada de 1000 cm³, após o material ter sedimentado.

Todas as operações de pesagem de amostras foram realizadas utilizando a balança analítica digital de precisão Mettler Toledo XS2002S, com capacidade de carga de 0,5 - 2100 g e menor divisão de 0,01 g.

4. Resultados e Discussão

As Tabelas 2 e 3 mostram, respectivamente, as massas das subamostras obtidas na divisão, com divisor rotativo com 12 coletores acoplados, da AMOSTRA 1 da matéria prima conforme recebida e após britagem. A pequena variação de massa das subamostras (coeficiente de variação do valor de massa inferior a 0,4%), demonstra a adequação do processo de amostragem para obtenção de amostras representativas.

Tabela 2. Divisão da AMOSTRA 1 – matéria prima conforme recebida.

Matéria Prima	Massa da subamostra (g)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Siqueira	727,71	729,10	728,67	729,55	730,18	726,61	728,05	729,03	727,75	728,15	725,17	726,10
Piraju	640,01	638,13	641,30	637,44	636,87	638,06	639,18	640,01	640,31	637,48	636,96	639,84
Diabásio	601,36	602,84	603,05	600,98	604,04	601,31	602,64	602,69	601,31	603,40	603,84	601,90
Mandaguari	478,26	479,30	477,80	476,89	477,61	478,31	477,04	478,30	479,81	479,09	480,36	478,56

Tabela 3. Divisão da AMOSTRA 1 – matéria prima após britagem.

Matéria Prima	Massa da subamostra (g)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Siqueira	710,95	709,62	709,03	710,13	712,38	709,95	712,69	711,49	712,64	711,90	713,75	712,69
Piraju	625,26	622,28	624,17	624,15	623,12	623,36	625,16	626,04	626,97	625,98	623,58	622,47
Diabásio	589,79	588,22	588,71	588,62	587,42	589,61	590,30	587,79	588,28	587,55	590,15	590,44
Mandaguari	467,26	465,63	463,75	464,26	467,23	467,15	465,57	463,92	464,65	463,32	464,74	467,16

Os Quadros 1 e 2 mostram, respectivamente, os resultados dos ensaios de peneiramento realizados na matéria prima conforme recebida e após britagem. Para ambos os casos, não se observa diferença significativa entre os resultados de % passante numa dada peneira, para os ensaios em duplicata. Este fato confirma a adequação do processo de amostragem para obtenção de amostras representativas, não apenas em relação à massa, mas também em relação à distribuição de granulometria.

Para todas as matérias primas, após britagem, 100% da massa é passante em 2,360 mm, o que atende a razão crítica de 1:10 entre o tamanho máximo de partícula da alimentação e diâmetro da maior bola do moinho.

Para as matérias primas Siqueira, Piraju, Diabásio e Mandaguari, após britagem, o % da massa passante em 0,075 mm é, aproximadamente, 16%, 25%, 50% e 29%, respectivamente. Considerando que o objetivo do processamento de materiais de referência é a obtenção de um produto com 95% passante em 0,075 mm, um corte nessa fração de tamanho irá resultar na diminuição da massa de material a ser submetido à moagem e, conseqüentemente a diminuição do número de moagens a serem realizadas.

Quadro 1. Resultados dos ensaios de peneiramento - matéria prima conforme recebida.

Ensaio	Matéria prima							
	Siqueira		Pirajú		Diabásio		Mandaguari	
	Submostra 1	Submostra 6						
Massa inicial (g)	727,71	726,61	640,01	638,06	601,36	601,31	478,26	478,31
Massa final (g)	717,41	717,4	624,41	623,64	596,91	597,15	459,84	460,16
Perda (%)	1,42	1,27	2,44	2,26	0,74	0,69	3,85	3,79
Tamanho (mm)	%Passante							
1,700 mm	76,80	76,75	78,49	78,47	99,79	99,79	51,50	51,50
1,180 mm	53,56	53,51	60,80	60,84	98,97	98,97	28,21	28,14
0,850 mm	42,78	42,74	52,69	52,74	96,47	96,47	19,95	19,91
0,600 mm	33,15	33,12	44,62	44,64	89,43	89,58	15,18	15,13
0,420 mm	30,17	30,13	41,93	41,96	86,66	86,81	14,23	14,19
0,300 mm	22,65	22,61	33,75	33,76	77,47	77,64	12,19	12,14
0,212 mm	17,94	17,91	27,40	27,41	68,24	68,40	11,01	10,97
0,150 mm	15,44	15,40	23,19	23,20	61,50	61,67	9,88	9,82
0,106 mm	13,12	13,08	19,64	19,68	55,45	55,63	9,08	9,09
0,075 mm	11,22	11,17	16,67	16,68	49,34	49,52	8,02	8,04
0,053 mm	9,41	9,38	14,04	14,03	41,97	42,15	6,69	6,70
0,045 mm	8,64	8,60	13,06	13,04	38,26	38,45	6,11	6,13
0,038 mm	7,79	7,76	12,19	12,18	35,22	35,39	5,49	5,50

Quadro 2. Resultados dos ensaios de peneiramento - matéria prima após britagem.

Ensaio	Matéria prima							
	Siqueira		Pirajú		Diabásio		Mandaguari	
	Submostra 1	Submostra 6	Submostra 1	Submostra 6	Submostra 1	Submostra 6	Submostra 1	Submostra 6
Massa inicial (g)	710,95	709,95	625,26	623,36	589,79	589,61	467,26	467,15
Massa final (g)	704,72	705,09	612,69	611,44	586,27	586,43	450,89	450,96
Perda (%)	0,88	0,68	2,01	1,91	0,60	0,54	3,50	3,47
Tamanho (mm)	%Passante	%Passante	%Passante	%Passante	%Passante	%Passante	%Passante	%Passante
2,360 mm	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
1,700 mm	99,20	99,21	99,15	99,15	99,98	99,98	98,66	98,67
1,180 mm	70,64	70,65	80,99	80,96	99,18	99,18	73,63	73,63
0,850 mm	55,27	55,34	69,54	69,53	94,72	94,71	58,93	58,93
0,600 mm	45,58	45,64	60,86	60,83	88,93	88,91	52,39	52,38
0,420 mm	34,91	35,00	51,83	51,76	80,77	80,74	45,49	45,51
0,300 mm	29,90	29,98	46,39	46,32	75,51	75,49	42,23	42,24
0,212 mm	25,19	25,28	40,27	40,19	68,66	68,65	39,10	39,10
0,150 mm	21,48	21,58	34,76	34,68	62,15	62,13	36,10	36,09
0,106 mm	18,75	18,87	30,61	30,53	56,81	56,80	33,20	33,20
0,075 mm	16,05	16,16	24,56	24,48	49,87	49,85	29,18	29,20
0,053 mm	14,44	14,53	22,77	22,68	44,68	44,67	26,25	26,26
0,045 mm	13,38	13,47	21,39	21,29	40,70	40,69	23,81	23,82
0,038 mm	12,01	12,09	19,70	19,59	35,53	35,52	20,81	20,82

As Figuras 3, 4, 5, e 6 mostram a distribuição granulométrica da matéria prima conforme recebida e após britagem, em forma de gráfica. Para a matéria prima Mandaguari, que inicialmente possuía cerca de 50% da massa com tamanho de partícula superior a 1,700 mm, observa-se uma maior alteração dos tamanhos de partículas após a britagem do material. Entretanto, para a matéria prima Diabásio, praticamente não houve alteração, uma vez que a massa de material submetida à britagem foi menor que 1% da massa total.

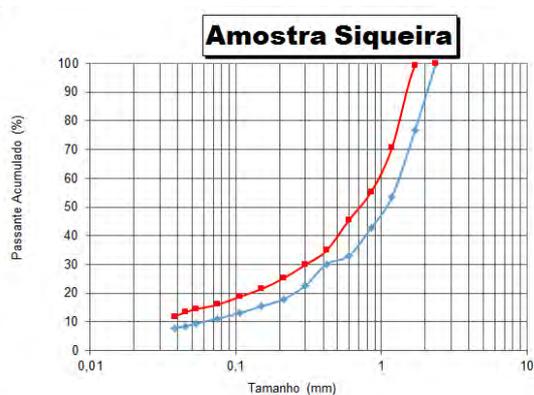


Figura 3. Distribuição granulométrica matéria prima Siqueira, conforme recebida (curva azul) e após britagem (curva vermelha)

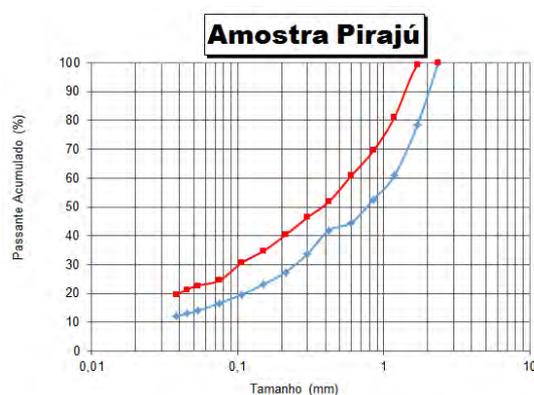


Figura 4. Distribuição granulométrica matéria prima Pirajú, conforme recebida (curva azul) e após britagem (curva vermelha)

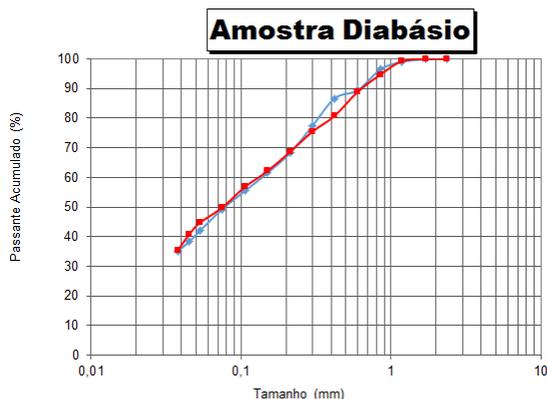


Figura 5. Distribuição granulométrica matéria prima Siqueira, conforme recebida (curva azul) e após britagem (curva vermelha)

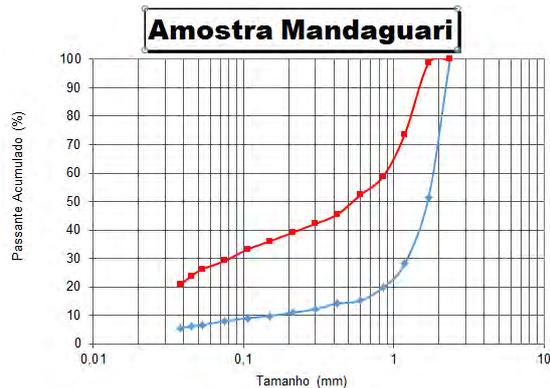


Figura 6. Distribuição granulométrica matéria prima Piraju, conforme recebida (curva azul) e após britagem (curva vermelha)

A Tabela 4 mostra os resultados de densidade aparente para a matéria prima, conforme recebida e após britagem. Observa-se que o valor de densidade aparente depende da distribuição de granulometria da amostra. Caso seja realizado o corte do material em 0,075 mm para a alimentação do moinho, a medição da densidade aparente deverá ser repetida.

Tabela 4. Densidade aparente.

	Matéria Prima	Massa amostra (g)	Volume Proveta (cm ³)	Densidade aparente (kg/m ³)
Siqueira	Conforme recebida	1705	1000	1705
	Após britagem	1780	1000	1780
Piraju	Conforme recebida	1630	1000	1630
	Após britagem	1730	1000	1730
Diabásio	Conforme recebida	1700	1000	1700
	Após britagem	1770	1000	1770
Mandaguari	Conforme recebida	1565	1000	1565
	Após britagem	1815	1000	1815

5. Conclusões

O processo de amostragem realizado no Laboratório do Programa Material de Referência Certificado - PMRC do CETEM se mostra eficaz para obtenção de amostras representativas, não apenas em relação à massa, mas também em relação à distribuição de granulometria.

As matérias primas Siqueira, Piraju, Diabásio e Mandaguari, após britagem, apresentam 100% da massa passante em 2,360 mm, o que atende a razão crítica de 1:10 entre o tamanho máximo de partícula da alimentação e diâmetro da maior bola do moinho.

Considerando que o objetivo do processamento de materiais de referência é a obtenção de um produto com 95% passante em 0,075 mm, as matérias primas Siqueira, Piraju, Diabásio e Mandaguari, após britagem, poderão ser classificadas em 0,075 mm, resultando, respectivamente, em uma diminuição de 16%, 25%, 50% e 29% da massa de material a ser submetido à moagem.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pelo suporte financeiro, ao CETEM pela infraestrutura laboratorial, a supervisora Maria Alice Goes pela orientação e a equipe do PMRC pelo apoio na execução do trabalho.

7. Referências Bibliográficas

ABNT NBR ISO 17034. *Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência*, 2017.

BRASIL, Lei Nº 12.890, de 10 de dezembro de 2013. Altera a Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, para incluir os remineralizadores como uma categoria de insumo destinado à agricultura, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2013/Lei/L12890.htm>. Acesso em: out. 2018.

BRASIL. Decreto Nº 8.384, de 29 de dezembro de 2014. Altera o Anexo ao Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004, que aprova o Regulamento da Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Decreto/D8384.htm>. Acesso em: out. 2018.

SAMPAIO, J.A. & F.A.N.G. Silva. Determinação das densidades de sólidos e polpas. Capítulo 2. Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais, CETEM/MCT, 2007. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1019/1/Cap%202%20Densidade%20Final.pdf>. Acesso em: out. 2018.

Análise comparativa do uso de duas biomassas microbianas como biossorventes para recuperação e separação de terras-raras

Comparative analysis of the use of two microbial biomasses as biosorbents for recovery and separation of rare-earth elements

Fábio dos Santos Gonçalves
Bolsista PCI, Técnico Químico

Ellen Cristine Giese
Supervisora, Química, D. Sc.

Resumo

Os elementos localizados na série dos lantanídeos do 6º período da tabela periódica são também conhecidos como elementos terras-raras (ETRs), os quais apresentam propriedades físicas e químicas bem parecidas. O presente trabalho apresenta um estudo que busca aplicar a técnica de troca iônica através do processo biotecnológico de biossorção, visando à concentração dos ETRs através da interação da biomassa microbiana aos sítios ativos de bactérias e microalgas. Portanto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o biossorvente formado por biomassa da microalga *Ankistrodes musfalcatus* imobilizada em gel de alginato de cálcio na biossorção de ETRs, visando fins comparativos com o biossorvente contendo a bactéria *Bacillus subtilis*. Os resultados obtidos nos mostraram que a preferência de biossorção é para samário (ETR média) em relação ao lantânio (ETR leve), e que a temperatura e tempo foram as variáveis mais significativas ao se analisar o processo de biossorção utilizando-se um planejamento fatorial de experimentos. Os resultados indicaram que um rápido processo de biossorção poderá ser otimizado para futuras aplicações em processos de separação de ETRs baseados em técnicas biohidrometalúrgicas. A porcentagem biossorvida se mostrou significativa em todas as análises, e a ordem de preferência observada para análises de biossorção foi Sm > Nd > La, demonstrando o potencial do biocatalizador na separação de ETRs médias e leves.

Palavras-chave: biossorção; elementos terras-raras; imobilização; alginato

Abstract

The elements located in the lanthanide series of the 6th period of the periodic table are also known as earth-rare elements (REEs), which have very similar physical and chemical properties. The present work presents a study that seeks to apply the ion exchange technique through the biotechnological process of biosorption, aiming at the concentration of the REEs through the interaction of the microbial biomass to the active sites of bacteria and microalgae. Therefore, the present work had as objective to evaluate the biomass biosorbent formed by the microalga *Ankistrodes musfalcatus* immobilized in calcium alginate gel in the biosorption of REEs, aiming at comparative purposes with the biosorbent containing the bacterium *Bacillus subtilis*. The results showed that the

biosorption preference is for samarium (medium REE) in relation to lanthanum (light REE), and that temperature and time were the most significant variables when analyzing the biosorption process using a factorial design of experiments. The results indicated that a rapid biosorption process could be optimized for future applications in REE separation processes based on biohydrometallurgical techniques. The biosorbed percentage was significant in all analyzes, and the order of preference observed for biosorption analysis was Sm > Nd > La, demonstrating the potential of the biocatalyst in the separation of medium and light REEs.

Keywords: biosorption; rare-earth elements; immobilization; alginate

1. Introdução

Os elementos localizados na série dos lantanídeos do 6º período da tabela periódica são também conhecidos como elementos terras-raras (ETR), sendo apresentado entre todos, propriedades físicas e químicas bem parecidas. A grande semelhança dos ETRs se dá através de suas configurações eletrônicas resultarem na alta estabilidade do estado de oxidação 3+. Apresentam dois grupos: do La ao Sm grupo dos leves e do Gd ao Lu grupo dos pesados. (FERREIRA; NASCIMENTO, 2013; LAPIDO-LOUREIRO, 2013).

Os ETRs são importantes na fabricação de produtos de alta tecnologia, como por exemplo, bateria dos carros híbridos, celulares, televisores, lâmpadas com baixo consumo de energia, entre outros. (LAPIDO-LOUREIRO, 2013; SOUZA FILHO & SERRA, 2014).

As etapas de separação dos ETRs possuem um alto custo e grande dificuldade na obtenção da purificação dos elementos devido a similaridade apresentada entre eles (LIMA, 2012).

O presente trabalho apresenta um estudo que busca aplicar a técnica de troca iônica através do processo biotecnológico de bioissorção, visando à concentração dos ETRs através da interação da biomassa microbiana aos sítios ativos de bactérias e microalgas. A bioissorção é um mecanismo que tem como base a troca iônica entre íons metálicos ou não-metálicos e biomassa viva ou morta, onde podem ocorrer reações de troca iônica, complexação, precipitação e adsorção na superfície celular (DAS & DAS, 2013; GIESE et al., 2016).

As algas verdes possuem uma estrutura superficial externa capaz de adsorver íons metálicos. O que predomina no mecanismo são as interações iônicas formadas por complexos entre os grupos funcionais existentes nas paredes celulares das microalgas e os íons metálicos. Também possui uma alta capacidade de sorção, as microalgas têm ampla disponibilidade no ambiente e são fáceis de serem cultivadas (GONZÁLEZ et al., 2011).

Para maior bioissorção das microalgas como material sorvente, é necessário imobilizar a biomassa. A técnica para a imobilização das células é feita de forma simples. As principais vantagens são: preservação das células, facilidade na separação da biomassa e dos ETRs e regeneração da biomassa possibilitando o seu reuso (XIONG et al., 2009).

Dado ao exposto, o desenvolvimento de estudos envolvendo o uso de biocatalisadores imobilizados poderá auxiliar no desenvolvimento de novos processos biohidrometalúrgicos visando a separação de ETRs.

2. Objetivos

Avaliar o bioissorvente formado por biomassa da microalga *Ankistrodes musfalcatu*s immobilizada em gel de alginato de cálcio na bioissorção de ETRs, visando fins comparativos com o bioissorvente contendo a bactéria *Bacillus subtilis*.

3. Material e Métodos

Para o preparo do bioissorvente baseado na microalga *Ankistrodes musfalcatu*s (Corda), a microalga adquirida no Laboratório de Avaliação e Promoção da Saúde Ambiental (LAPSA) - Instituto Oswaldo Cruz (IOC/Fiocruz) - Rio de Janeiro (RJ), Brasil, foi cultivada em meio LC-Oligo sob iluminação constante com temperatura controlada, sendo repicada semanalmente com base na Norma ABNT NBR 12648 (2011). A biomassa resultante da centrifugação da cultura líquida (4500 rpm/ 10 min) foi ressuspensa em água ultrapura e congelada a -4°C (HEIDELMANN, EGLER & GIESE, 2018). A solução contendo a biomassa da *A. falcatu*s foi então immobilizada de acordo com o procedimento descrito por GONÇALVES & GIESE (2017).

Os testes de bioissorção em batelada foram realizados a partir de soluções sintéticas de óxidos de lantânio, neodímio e samário. Para os ensaios de bioissorção, foram realizados testes em duplicata utilizando-se um planejamento fatorial incompleto (Tabela 1) de acordo com as variáveis apresentadas na Tabela 2. Nos frascos de Erlenmeyer contendo 1,6g de biomassa de *A. falcatu*s immobilizada em gel de alginato de cálcio foram adicionados 20 mL de solução de ETRs. Os frascos foram então agitados em shaker orbital a 100rpm e 30°C. As soluções foram separadas das células immobilizadas e enviadas juntamente com a solução inicial de cada concentração para serem analisadas pelo uso do ICP-OES na COAMI/CETEM. Também foram realizadas as análises de variância e de regressão múltipla utilizando-se o software STATISTICA versão 13.2.

Tabela 1. Delineamento fatorial incompleto.

Variáveis originais independentes	-1	+1
x ₁ , temperatura (°C)	20	40
x ₂ , pH inicial	3	6
x ₃ , alginato(ml)	10	20
x ₄ , tempo (min)	30	240
x ₅ , [La], mg/l	100	500
X ₆ , [Nd], mg/l	100	500
X ₇ , [Sm], mg/l	100	500

Tabela 2. Variáveis utilizadas no planejamento experimental.

Exp.	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	%La	%Nd	%Sm
1	-1	-1	-1	1	1	-1	56,01	63,18	62,20
2	1	-1	-1	-1	-1	1	47,48	62,40	67,96
3	-1	1	-1	-1	1	1	50,67	47,43	61,73
4	1	1	-1	1	-1	-1	62,05	76,74	76,74
5	-1	-1	1	1	-1	1	60,02	68,21	74,51
6	1	-1	1	-1	1	-1	62,54	69,58	75,83
7	-1	1	1	-1	-1	-1	57,48	65,37	69,18
8	1	1	1	1	1	1	63,78	69,41	73,76

4. Resultados e Discussão

No estudo desse trabalho o planejamento fatorial totalizou 16 experimentos utilizados para avaliar o efeito de diferentes parâmetros na capacidade de um biossorvente formado por biomassa de microalga encapsulada em gel de alginato de cálcio em biossorver diferentes ETRs. Vale ressaltar que os ensaios do planejamento fatorial da biomassa da bactéria *Bacillus subtilis* já foram feitos, contudo, devido a problemas técnicos, ainda estão em análise para fins comparativos com a biomassa da microalga *Ankistrodes musfalcatu*s.

Ao observar a Tabela 2, com os resultados contendo 1,6g da microalga como adsorvente, foi verificado que o maior valor para a capacidade de adsorção de Lantânio (La), de 63,78 %, se deu no experimento 8 onde foram encontrados os valores de temperatura (40 °C), pH inicial (6), volume de alginato 20 ml e tempo de contato no shaker (240 min). Já no experimento 2 tem-se o menor valor adsorção de La com 47,48%, para temperatura (40 °C), pH inicial (3), concentração alginato de 10 ml e tempo de rotação (30min).

Nos experimentos de adsorção de Neodímio (Nd), observamos o maior valor de adsorção, de 76,74%, no experimento 4 com valores de temperatura (40 °C), pH inicial (6), concentração de alginato 10 ml e tempo de rotação (240 min) e o menor valor, de 47,43%, no experimento 3 com valores de temperatura (20 °C), pH inicial (6), concentração de alginato 10 ml e tempo de rotação (30 min).

Nos experimentos de adsorção de Samário (Sm), observamos o maior valor de adsorção, de 76,74%, no experimento 4 com valores de temperatura (40 °C), pH inicial (6), concentração de alginato 10 ml e tempo de rotação (240 min) e o menor valor, de 61,73, no experimento 2 com valores de temperatura (40 °C), pH inicial (3), concentração de alginato 10 ml e tempo de rotação (30 min).

O gráfico de Pareto determina a magnitude e a importância dos efeitos, onde as barras que cruzam a linha de referência são estatisticamente significativas.

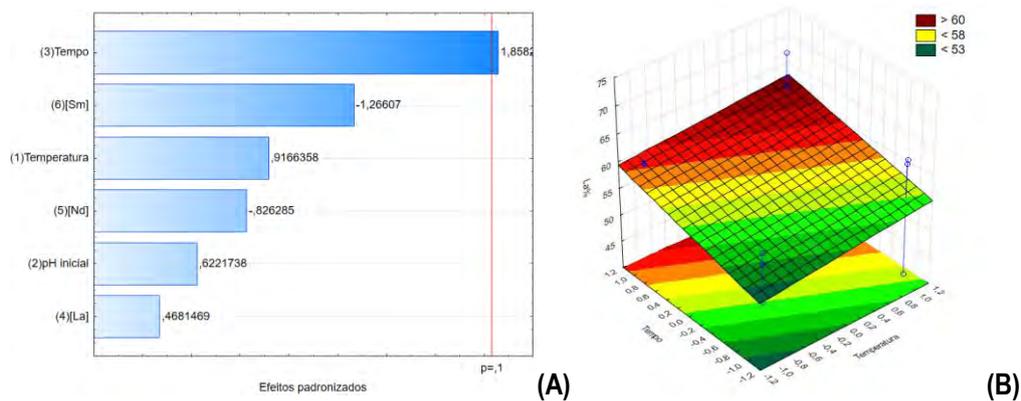


Figura 1. Gráfico de pareto (A) e gráfico de níveis (B) para a biossorção de lantânio pela microalga *A. falcatus*.

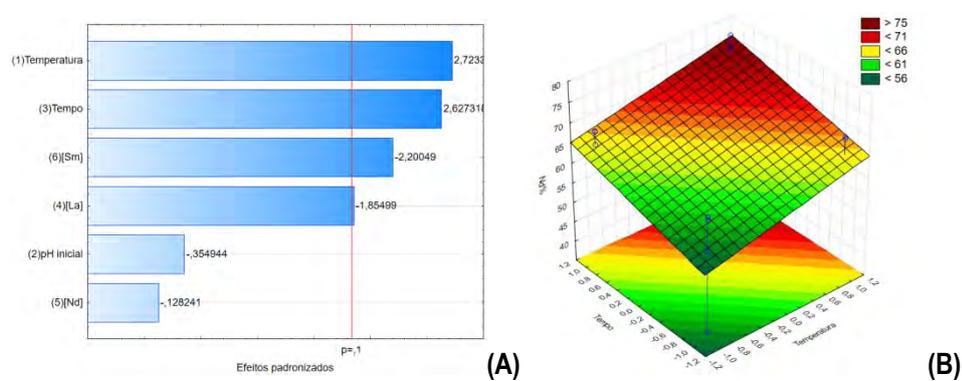


Figura 2. Gráfico de pareto (A) e gráfico de níveis (B) para a biossorção de neodímio pela microalga *A. falcatus*.

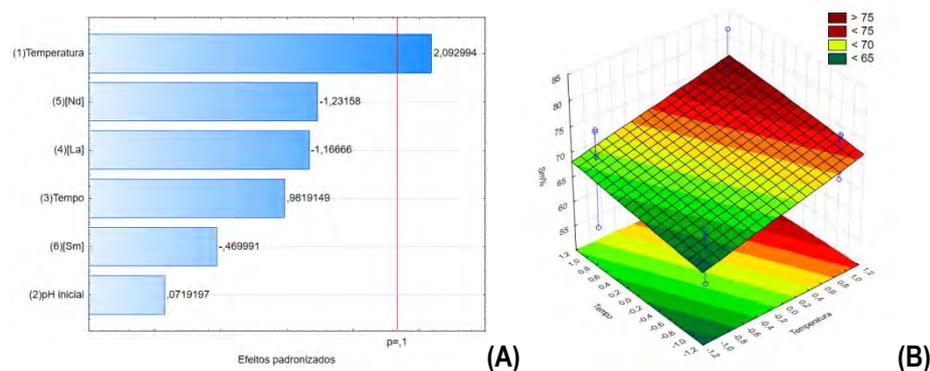


Figura 3. Gráfico de pareto (A) e gráfico de níveis (B) para a biossorção de samário pela microalga *A. falcatus*.

Podemos observar nos gráficos acima que o tempo (x_4) foi a variável com maior importância para a biossorção de La (Figura 1A), porém, não apresentou efeito significativo na biossorção de Sm (Figura 3A). Este efeito pode ser explicado pela preferência do biossorvente pela ETR mais pesado e pode ser um fator importante no momento de se propor uma adsorção seletiva para estes dois ETRs. Outro fator que pode colaborar nesta separação é a temperatura (x_1), que apresentou efeito positivo na biossorção de Nd (Figura 2A) e Sm (Figura 3A). Para fins comparativos, os resultados do ensaio cinético com a biomassa da bactéria *Bacillus*

subtilis visto no trabalho anterior foi de La 65% e Sm 78% (GONÇALVES & GIESE, 2017). A biossorção dos dois elementos aumentaram com o aumento do tempo de contato entre o material biossorvente e a solução iônica aquosa.

Através da análise da porcentagem de biossorção de cada ETR separadamente, pode-se observar que a ordem em % de preferência para a sorção foi Sm > La.

5. Conclusão

O presente projeto busca comparar a ação de duas biomassas, *B. subtilis* e *A. falcatus*, imobilizadas em gel de alginato de cálcio na biossorção de ETRs. Após o estudo dos dois biossorventes imobilizados, pode-se concluir que não houve variação significativa de biossorção entre eles.

A preferência de biossorção é para samário (ETR média) em relação ao samário (ETR leve) e a temperatura e tempo como sendo as variáveis mais significativas, indicando um rápido processo de biossorção que poderá ser otimizado para futuras aplicações em processos de separação baseados em técnicas biohidrometalúrgicas. A porcentagem biossorvida se mostrou significativa em todas as análises, e a ordem de preferência observada para análises de biossorção foi Sm > Nd > La, demonstrando o potencial do biocatalizador na separação de ETRs médias e leves.

6. Agradecimentos

Agradeço a Deus por cada dia concedido, ao CNPq pela bolsa, ao CETEM pela ótima infra-estrutura do LABIOTEC, LECOMIN e da COAMI, a minha orientadora Ellen Cristine Giese pela paciência e todo o conhecimento passado e aos amigos de trabalho Ronan Erbe e Luciano Borges por toda ajuda.

7. Referências Bibliográficas

COIMBRA, N. V.; NASCIMENTO, M.; GIESE, E. C. Avaliação do uso de biomassa bacteriana imobilizada na biossorção de terras-raras leves e médias. **HOLOS**, v. 6, p. 136-146, 2017.

CORRÊA, F. N.; LUNA, A. S.; COSTA, A. C. A. Kinetics and equilibrium of lanthanum biosorption by free and immobilized microalgal cells. **Adsorption Science & Technology**, v. 35, n. 1-2, p.137-152, 2017.

DAS, N.; DAS, D. Recovery of rare earth metals through biosorption: An overview. **Journal of Rare Earths**, v. 31, p. 933-956, 2013.

FERREIRA, F. A.; NASCIMENTO, M. **Terras Raras: Aplicações atuais e reciclagem**. 1.ed. Série Tecnologia Mineral, Rio de Janeiro, Brasil: CETEM/MCTI, 2013. 72p.

GIESE, E. C. Biocatalisadores imobilizados: Prospecção de inovações tecnológicas na última década. **Revista GEINTEC: gestão, inovação e tecnologias**, v. 5, p. 2296-2307, 2015a.

- GIESE, E. C. **Potencial biotecnológico do uso de micro-organismos imobilizados em gel de alginato de cálcio**. 1.ed. Série Tecnologia Ambiental, Rio de Janeiro, Brasil: CETEM/MCTIC, 2015b. 49p.
- GIESE, E. C.; MAGALHÃES, D.; EGLER, S. **Biossorção de elementos de terras-raras**. 1.ed. Série Tecnologia Ambiental, Rio de Janeiro, Brasil: CETEM/MCTIC, 2016. 90p.
- GONÇALVES, F. S.; GIESE, E. C. **Análise comparativa do uso de duas biomassas microbianas como biossorbentes para recuperação e separação de terras-raras**. In: VI Jornada do Programa de Capacitação Institucional - PCI/CETEM - 21 de setembro de 2017. Rio de Janeiro: CETEM, 2017. p. 136-140.
- GONZÁLEZ, F.; ROMERA, E.; BALLESTER, A. Algal biosorption and biosorbents. In: KOTRBA, P.; MACKOVA, M.; MACEK, T. (eds) **Microbial biosorption of metals**, Dordrecht: Springer Link, pp. 159-178, 2011.
- HEIDELMANN, G. P.; ROLDÃO, T. M.; EGLER, S. G.; NASCIMENTO, M.; GIESE, E. C. Uso de biomassa de microalga para biossorção de lantanídeos. **HOLOS**, v. 6, p. 170-179, 2017.
- HEIDELMANN, G. P.; EGLER, S. G.; GIESE, E. C. **Estudo através de planejamento experimental da biossorção de terras raras por biomassa de *Chlorella vulgaris* imobilizada em gel de alginato de cálcio**. In: Anais da XVII Jornada de Iniciação Científica & II Jornada de Desenvolvimento e Iniciação Tecnológica. Rio de Janeiro: CETEM, 2018. p. 72-77.
- KAZY, S. K.; DAS, S. K.; SAR, P. Lanthanum biosorption by a *Pseudomonas* sp.: Equilibrium studies and chemical characterization. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 33, n. 9, p. 773-783, 2006.
- KUCUKER, M. A.; WIECZOREK, N.; KUCHTA, K.; COPTY, N. K. Biosorption of neodymium on *Chlorella vulgaris* in aqueous solution obtained from hard disk drive magnets. **PLoSOne**, v. 12, n. 4, e0175255, 2017.
- LIMA, P. C. R. **Terras Raras: Elementos estratégicos para o Brasil**. Consultoria Legislativa. Brasília, Câmara dos Deputados. 2012.
- OLUKANNI, D. O.; AGUNWAMBA, J. C.; UGWU, E. I. Biosorption of heavy metals in industrial wastewater using microorganisms (*Pseudomonas aeruginosa*). **American Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 5, n. 2, p. 81-87, 2014.
- SOUZA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. Terras-raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, v. 37, p. 753-760, 2014.
- ZIMMERMANN, M.; WOLF, K. Biosorption of Metals. In: HOFRICHTER, M. (eds) **Industrial Applications. The Mycota (A Comprehensive Treatise on Fungi as Experimental Systems for Basic and Applied Research)**, vol 10. Springer, Berlin, Heidelberg, 2011.
- XIONG, C.; MENG, Y.; YAO, C. Adsorption of erbium(III) on D113-III resin from aqueous solutions: Batch and column studies. **Journal of Rare Earths**, v. 27, p. 923-931, 2009.

Estudo da separação de Disprósio e Hólmio a partir da extração líquido-líquido em regime contínuo

Study of separation of Dysprosium and Holmium from liquid-liquid extraction in continuous regime

Renata Maria de Freitas
Bolsista PCI, Eng. Químico.

Ysrael Marrero Vera
Supervisor, Eng. Químico, D. Sc.

Resumo

Os elementos de terras-raras (ETRs) possuem uma grande aplicabilidade nas indústrias e o seu consumo vem aumentando nos últimos anos, sendo importantes para o desenvolvimento econômico do país. A separação dos ETRs não é simples devido às semelhanças nas propriedades químicas e físicas. Desta forma, este estudo está dando prosseguimento a estudos anteriores que visaram de separação de disprósio (Dy) e hólmio (Ho) empregando a técnica de extração por solventes, onde os parâmetros do processo em batelada foram definidos. Este trabalho tem por objetivo definir os parâmetros do processo de extração em regime contínuo, verificar a coerência destes com o que ocorre em escala semi-piloto, além de definir os parâmetros de lavagem também em regime contínuo. Os parâmetros para a extração em regime contínuo obtidos foram razão A/O= 0,45 e 6 estágios, sendo que os resultados obtidos mostraram-se próximos ao observado em escala semi-piloto. As melhores condições de lavagem de Dy em batelada foram em pH= 1,0 e $[\text{Ho}_2\text{O}_3]= 9,0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Já os parâmetros para uma lavagem em regime contínuo obtidos foram razão A/O= 1,5 e 3 estágios para uma lavagem de completa de Dy.

Palavras chave: elementos de terras-raras, extração por solventes, disprósio, hólmio.

Abstract

Rare earth Elements (REEs) have a great deal of applicability in industries and their consumption has been increased in recent years, being important for the country's economic development. The separation of the REEs is not simple due to their similarities in the chemical properties. In this way, this study is continuing to previous studies that aimed the separation of dysprosium (Dy) and holmium (Ho) employing the solvent extraction technique, where the batch process parameters were defined in a previous study. This work aims to define the operational parameters of the continuous and countercurrent liquid – liquid extraction process and to verify the consistency of these with what occurs on the semi-piloto scale. Additionally, to define the operational parameters of the continuous scrubbing stage. The parameters for the continuous extraction obtained were: A/O = 0.45 and 6 stages, and the results obtained were close to the observed on semi-piloto scale. The best scrubbing conditions of Dy in batch were in pH = 1.0 and $[\text{Ho}_2\text{O}_3] = 9.0 \text{ g/L}$. In addition, the parameters for a continuous scrubbing obtained were: A/O = 1.5 and 3 stages for a complete Dy scrubbing.

Key words: rare-earth elements, solvent extraction, dysprosium, holmium.

1. Introdução

Os elementos terras-raras (ETRs) possuem grandes aplicações em diversas áreas devido às suas propriedades químicas e físicas especiais. As principais aplicações do disprosio (Dy) são em ímãs, ligas, reatores nucleares e carros híbridos. Já o o hólímio (Ho) é usado em ímãs, reatores nucleares, em dispositivos médicos e fibra ótica (ZHANG; ZHAO; SCHREINER, 2016). Devido à vasta aplicabilidade na indústria de alta tecnologia e baixa oferta desses recursos, o interesse mundial na obtenção desses elementos vem aumentando (GIESE, 2017).

Os ETRs são encontrados na natureza em minérios como monazita, bastnaesita e xenotima. Para a realização da extração desses elementos nos minério, geralmente é necessário à realização de algumas etapas iniciais de beneficiamento físico, seguido do processamento químico (KIM; OSSEO-ASARE, 2012). Existem diversas metodologias para a separação dos ETR, dentre elas há o processo de hidrometalurgia na qual a principal etapa de separação envolve reações de dissolução do mineral-minério em meio aquoso (CIMINELLI, 2007). Para a separação dos ETRs o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), nos últimos anos, vem utilizando os processos hidrometalúrgicos, onde este trabalho faz parte dessa linha de pesquisa na qual utiliza-se a técnica de extração por solventes (SX) ou líquido-líquido que, de acordo com Zhang, Zhao e Schreiner (2016), é atualmente a tecnologia dominante para separar e purificação de tais elementos e o seu processo básico inclui etapas de extração, limpeza/lavagem e re-extração.

As melhores condições de separação de Dy presente em uma mistura de ETRs pesadas foram definidas num estudo anterior, no qual utilizou-se um licor clorídrico cuja composição era $[\text{Ho}_2\text{O}_3]= 22,6 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{Dy}_2\text{O}_3]= 6,1 \text{ g.L}^{-1}$. Os melhores parâmetros são com utilização do P507 (Ácido 2-etilhexil fosfônico mono-2-etilhexil éster) como sistema extratante, pH em torno de 2,0 e concentração de extratante 17% (v/v) (FREITAS; VERA, 2017). Seguidamente, as isotermas de extração foram obtidas a partir de ensaios em batelada, onde foi determinada a razão A/O e número de estágios para a execução do processo de separação Ho/Dy em regime contínuo a partir da metodologia de McCabe-Thiele. A separação por SX desses elementos foi realizado em escala semi-piloto, porém, os resultados obtidos do processo contínuo não mostraram uma boa concordância com os em batelada.

2. Objetivos

O presente trabalho teve por objetivo geral determinar as melhores condições para as etapas de extração e lavagem presentes no processo de separação do Ho/Dy a partir da técnica de SX em regime contínuo.

Desta forma, os objetivos específicos foram:

- Obter as isotermas da etapa de extração de Ho/Dy, a partir do ensaio de extração desses elementos em regime contínuo em escala semi-piloto, para estimar o número de estágios e razão A/O. Realizar o processo de SX em escala semi-piloto e em regime contínuo.
- Definir a composição da solução de lavagem da solução orgânica carregada na etapa de extração.
- Obter as isotermas da etapa de lavagem de Ho/Dy, a partir do ensaio de lavagem desses elementos em regime contínuo em escala semi-piloto, para estimar o número de estágios e razão A/O.

3. Material e Métodos

3.1. Extração em regime contínuo

Os experimentos em regime contínuo em escala semi-piloto foram realizados a partir uma série de misturadores decantadores de 610 mL (misturador 370 mL e 240 mL decantador) em contracorrente. Isso devido ao fato de, normalmente, a transferência de massa dos íons metálicos presentes na fase aquosa para a orgânica não ocorrer completamente em um contato, precisando de vários contatos. O que também ocorre nas outras etapas, lavagem e re-extração (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005). No circuito 1 foi realizado utilizando P507 como sistema extratante, pH= 2, concentração do extratante igual a 17% (v/v), razão A/O= 0,48 e 11 estágios, onde após o estabelecimento do regime permanente, em cada um dos estágios (células) representa um ponto de equilíbrio da isoterma de extração entre as concentrações dos metais na fase orgânica e aquosa. As análises quantitativas do ETRs presentes nas soluções aquosas antes (licor) e após (refinado) o contato em cada uma das células foi realizada por espectrometria UV-Vis nos comprimentos de onda 536 nm e 806 nm, para o Ho e Dy, respectivamente. No entanto, antes de analisar o refinado de cada célula, estas foram filtradas em membrana de éster celulose de 0,2 µm. O número de estágios de extração e razão A/O para a extração foram determinados pela aplicação da metodologia de McCabe-Thiele. Diante desses parâmetros definidos, foi realizado outro circuito de extração de Ho e Dy em escala semi-piloto utilizando as mesmas condições que o circuito 1, porém alterando a razão A/O para 0,45 e o número de estágios para 6.

3.2. Lavagem em batelada

Para definir a composição da solução de lavagem foi necessário verificar a influencia de algumas variáveis do processo. Para isso, empregou-se um planejamento fatorial do tipo $3^2 = 9$ mais 3 ensaios no ponto central, totalizando 12 ensaios, onde as variáveis de processo e seus respectivos níveis estão apresentados a seguir:

- Concentração da solução de lavagem (Ho_2O_3)- 5 g.L⁻¹; 7 g.L⁻¹ e 9 g.L⁻¹.
- pH da solução de lavagem- 1,0; 1,5 e 2,0.

Estes ensaios foram realizados utilizando-se 20 mL de solução de lavagem e a mesma quantidade de orgânico carregado em frascos vedados e sob a agitação durante 20 minutos e em rotação a 270 rpm. Após esse período, o sistema ficou em repouso por 20 minutos e foi filtrado em papel de filtro do tipo 1PS. Também filtrou-se o refinado em membrana de éster celulose de 0,2 µm. As análises quantitativas do ETRs presentes nas soluções aquosas antes e após o contato com o orgânico carregado também foram realizadas por espectrometria UV-Vis nos mesmos comprimentos de onda e as soluções orgânicas foram quantificadas por diferença. Além disso, utilizou-se o software Statistica® para obter os gráficos de Superfície de Resposta e Diagramas de Pareto.

3.3. Lavagem em regime contínuo

Os experimentos de lavagem em regime contínuo em escala semi-piloto foram realizados também a partir de série de misturadores decantadores de 610 mL utilizado os parâmetros definidos a partir procedimento 3.2, um circuito contendo 10 estágios, concentração de $[Ho_2O_3] = 9 \text{ g.L}^{-1}$, $pH = 1,0$, razão $A/O = 1,5$. Da mesma forma que nas isotermas de extração em regime contínuo, foram analisados os refinados de lavagem obtidos antes e após o contato com o orgânico carregado em cada uma das células, obtendo os estágios de equilíbrio e definindo a razão A/O e estágios pelos diagramas de McCabe-Thiele.

4. Resultados e Discussão

4.1. Extração em regime contínuo

As isotermas de extração de Ho e Dy, a partir dos ensaios de extração em regime contínuo e escala semi-piloto, encontra-se na Figura 1.

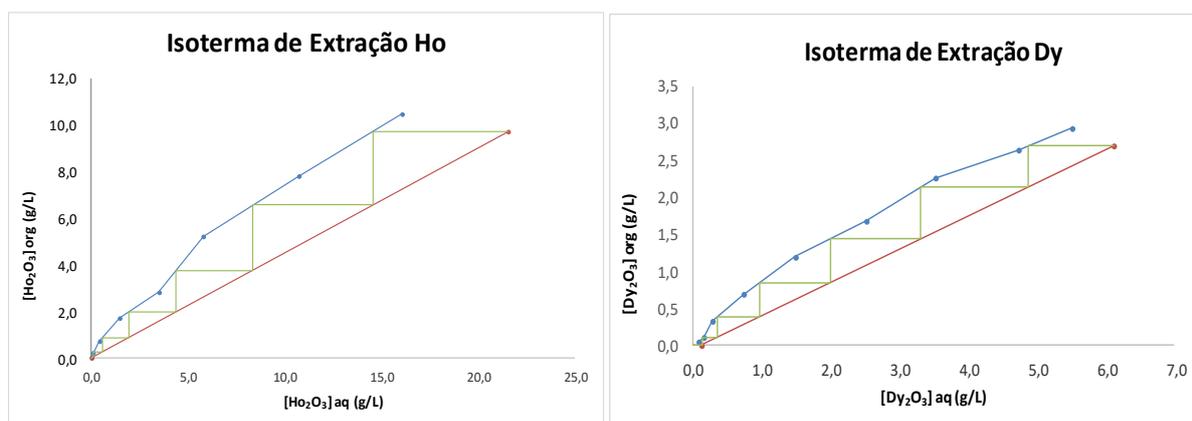


Figura 1: Isotermas de extração de Ho e Dy, respectivamente, obtidas pelo circuito 1 em escala semi-piloto.

De acordo com as isotermas representadas pela Figura 1, em um processo de extração de Ho e Dy em planta semi-piloto, são necessários 6 estágios de extração e razão A/O de 0,45 para extrair 100% de Ho e 98% de Dy a partir de um licor clorídrico sintético de ETRs em $pH 2,0$ e concentração de extratante P507 17% v/v. Baseado nesses resultados, o circuito 2 foi processado nessas condições e o percentual de extração de Ho e Dy no decorrer do circuito encontram-se representados na Figura 2.

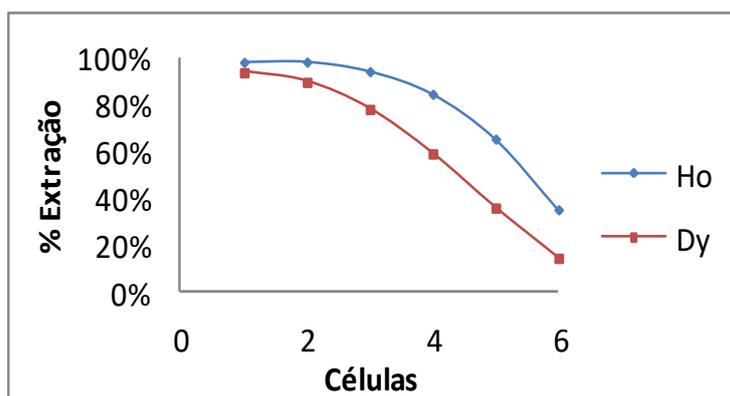


Figura 2: Extração de Ho e Dy por célula no circuito 2 de extração em escala semi-piloto.

A partir desse segundo circulo foram obtidas uma extração de hólmio de 98,5% e do disprósio de 94,1% com um fator de separação igual a 4,24. No refinado de extração, o Dy foi obtido com 54% de pureza e no orgânico carregado o Ho foi obtido com 78% de pureza.

4.2. Lavagem em batelada

Os resultados do estudo de separação Ho/Dy na etapa de lavagem estão expressos nas Figuras 3, a seguir.

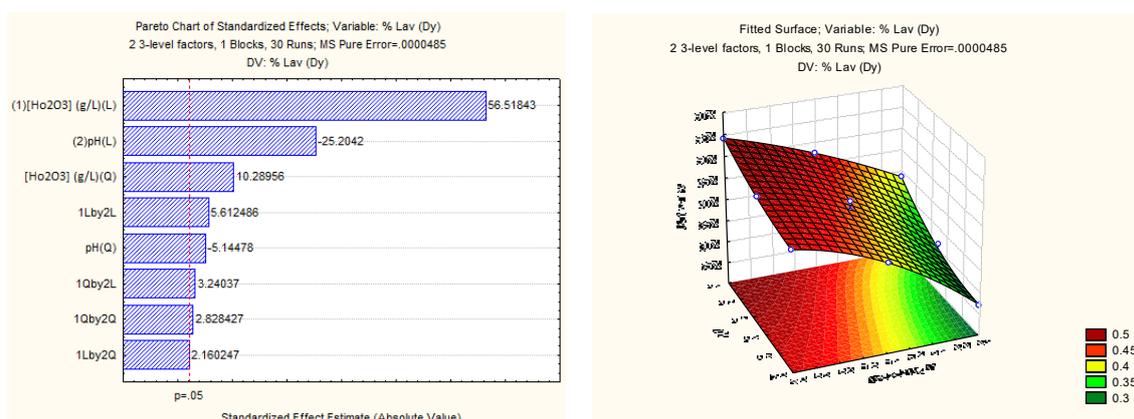


Figura 3: Gráficos de Diagrama de Pareto e Superfície de Resposta, respectivamente, para os efeitos da concentração de Ho_2O_3 e pH na % lavagem de Dy.

Avaliando os resultados da lavagem do Dy, onde este constitui uma impureza no orgânico, utilizando a solução de lavagem em diferentes concentrações e níveis de pH, verifica-se no Diagrama de Pareto, Figura 3, que a concentração do extratante apresenta efeito positivo sobre a lavagem de Dy enquanto o pH e apresenta efeito negativo na lavagem de Dy. Esse resultado condiz com a superfície de resposta (Figura 3), já que as maiores lavagens de Dy são obtidas em maiores concentrações da solução de lavagem e níveis de pH menores.

4.3. Lavagem em regime contínuo

As isotermas de lavagem de Ho e Dy, a partir dos ensaios de extração em regime contínuo e escala semi-piloto, encontra-se na Figuras 4. A fim de obter o maior percentual de lavagem do elemento mais leve (Dy), este processo foi realizado em $[Ho_2O_3] = 9 \text{ g.L}^{-1}$ e $pH = 1,0$. Onde o Ho foi extraído da fase aquosa para a orgânica enquanto o Dy foi lavado da fase orgânica para aquosa.

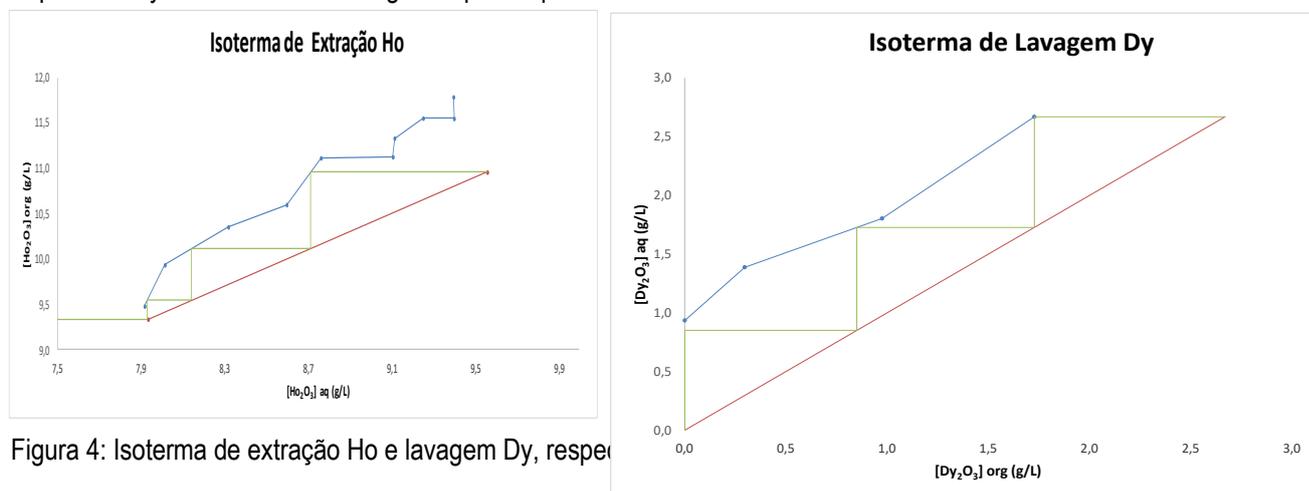


Figura 4: Isoterma de extração Ho e lavagem Dy, respec

A partir das isotermas representadas pela Figura 4, em um processo de extração de Ho e Dy em planta semi-piloto, são necessários 3 estágios de lavagem e em uma razão A/O de 1,0 para lavar 100% de Dy, extraindo 17% de Ho da solução de lavagem.

5. Conclusão

A partir desse estudo foi possível definir a razão A/O e o número de estágios necessários para realizar a extração líquido-líquido em regime contínuo do par hólmio e disprósio onde os resultados mostraram-se próximos aos obtidos em um processo de extração contínuo em escala semi-piloto. Visto que aplicando a metodologia de McCabe – Thiele, espera-se que com a utilização de 6 estágios de extração e uma razão A/O de 0,45 seja possível obter 100% de extração de Ho e 92,1% de Dy, que na verdade foram 98,5% de extração de Ho e 94,1% de extração de Dy.

Os melhores parâmetros de lavagem utilizando uma solução do metal mais leve também foram determinados, onde a maior lavagem do Dy ocorre em concentração mais elevadas de solução de lavagem e em níveis mais baixos de pH, que no presente estudo foram em $[Ho_2O_3]$ igual a $9,0 \text{ g.L}^{-1}$ e pH igual a 1,0. Baseado nesses resultados, as isotermas do processo de lavagem foram obtidas a fim de lavar todo o Dy presente na fase orgânica. Para isso é necessário realizar um processo contínuo contendo 3 estágios de lavagem e razão A/O igual a 1,5. Por fim, as próximas etapas do estudo serão a verificação se esses parâmetros realmente são condizentes com o que ocorre num processo contínuo e a execução do processo de extração e lavagem juntas em escala semi-piloto.

6. Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao CNPq pelo apoio financeiro, ao CETEM pelos recursos e materiais disponibilizados, ao supervisor Ysrael Marrero Vera pela dedicação e orientação a equipe de técnicos e bolsistas pela ajuda e contribuições realizadas ao trabalho.

7. Referências Bibliográficas

ZHANG, J.; ZHAO, B.; SCHREINER, B. **Separation hydrometallurgy of rare earth elements**. 1.ed. Springer International Publishing, 2016.

GIESE, E.C. **Tendências europeias para o uso dos recursos de Terras-Raras**. CETEM/ MCTIC, Rio de Janeiro, 2017.

KIM, E.; OSSEO-ASARE, K. **Hydrometallurgy**. v. 113-114, p. 67-78, 2012.

CIMINELLI, V.S.T. **Hidrometallurgia**. In: Fernandes, F.R.(Ed); Matos, G.M.M.(Ed.); Castilhos, Z.C.(Ed.); Luz, A. B.(Ed.). **Tendências Tecnológicas Brasil 2015: Geociências e Tecnologia Mineral**. Rio de Janeiro: CETEM, p. 157-174, 2007.

GUPTA, C.K.; KRISHNAMURTHY, N. **Extractive Metallurgy of Rare Earths**. CRC press, Boca Raton, FL, USA, 2005.

FREITAS, R.M.; VERA, Y.M. **Obtenção de disprósio presente uma mistura de terras raras pesadas empregando a técnica de extração por solventes**. In: XXV Jornada de Iniciação Científica- CETEM, 2017, Rio de Janeiro. Anais XXV Jornada de Iniciação Científica- CETEM, 2017.

Rheology applied to dewatering of mineral pulps to paste production

Bruna Camara Trampus

Grantee of Institutional Training Program, Chemical Engineer, M.Sc.

Sílvia Cristina Alves França

Supervisor, Chemical Engineer, D.Sc.

Abstract

The dry disposal of mineral tailings is a better alternative for containment, because it means an increase in the stability of conventional dams, minimizing geotechnical accidents involving tailings dam rupture and consequently the negative impacts, as well as allowing the reuse of available water. Therefore, the rheological properties of tailings, such as yield stress, should be well understood to ensure maximum efficiency of thickening and disposal operations. This study evaluates the properties of nickel tailings to determine its rheological behavior and stability for disposal in dams. Therefore, the main objective is to study the effect of the initial solids concentration and flocculant dosage on the cohesion of the thickened tailings. For this, pulps with initial solids concentration of 10, 15 and 20% (w/w), were flocculated with two commercial anionic polymers and thickened. The sediment was submitted to measurements of rheological properties and slump test to obtain information about static and dynamic yield stress and slump height. The preliminary results showed strong influence of the initial solids concentration as well as dosage and type of the flocculant on the particle aggregation. The sediment solids concentration increased with rising initial solids concentration, while the slump height decreased and the yield stress increased. The dosage and type of flocculant polymers also had a strong influence on the sediment cohesion, reaching static yield stress values of up to 1,590 Pa. The densification process was efficient for particles aggregation/sedimentation, allowing total water recovery up to 90%, and the production of sediment with yield stress much greater than specified for mineral paste, 200 Pa.

Key words: paste tailings; disposition; nickel tailings; rheology; yield stress.

1. Introduction

Inadequate mineral tailings management can lead to the release of millions of cubic meters of slurry and cause serious disasters, with remediless social, economic and environmental consequences. The growing awareness of environmental protection together with the reduction of mineral reserves involves the tailings reuse as an alternative to increase mineral resources. Tailings reprocessing will generate even finer tailings, which will be challenging to dewater and discard, due to the surface properties, making their environmentally friendly disposition even more difficult.

The major factor contributing to increased safety in dams is dewatering of tailings before deposition. With reduced amount of water, the material is well consolidated and even if occur any dam failures, the tailings will not flow,

thus avoiding an ecological disaster. The application of tailings dewatering to achieve high consistency requires significant economic incentives and offers important environmental benefits. The conservation of water, decreased volume of disposed tailings, and consequently reduction of the area required for storage, are some of the advantages of paste technology (BOGER, 2013; SOFRÁ & BOGER, 2002). However, this technology is more complicated than conventional methods, because it needs a high level of technological infrastructure with good understanding of key factors that affect thickening, such as size and shape of the solid particles, temperature, viscosity, solid-liquid weight ratio in feed stream, use of flocculant and method of flocculant application (CREBER et al., 2017; JARVIS et al., 2005; PARSAPOUR et al., 2014; SOFRÁ & BOGER, 2011).

High-density thickened tailings have as advantages low moisture content, homogeneous nature and no segregation of particles. The pastes are non-Newtonian fluids and usually exhibit Bingham fluid behavior, with low yield stress (minimum of 200 Pa) and pseudoplastic features (BOGER, 2013; FITTON & SEDDON, 2013). The yield stress is a crucial component in the rheological characterization of thickened tailings, because beside marking the transition between pulps and pastes, it affects factors such as the transportation energy requirements and the deposition slope (BOGER, 2013; SOFRÁ & BOGER, 2011).

2. Objective

This study investigated the rheology of tailings generated in the reprocessing of nickel tailings, submitted to flocculation and thickening under various conditions, evaluating flocculant type and dosage, in order to obtain efficient dewatering operations able to simultaneously achieve multiple properties: high water recovery (qualitative and quantitative) and paste production. The viability of this study will allow the reduction of the environmental impacts caused by the conventional tailings disposal, besides increase process water recycling.

3. Material and Methods

The materials used in the experimental study were: a tailings sample produced by reprocessing of nickel tailings, obtained from a tailings dam in the state of Minas Gerais, Brazil, and as flocculants, two anionic polymers manufactured by BASF, referred to as R-10 and R-90. The pulps were prepared and submitted to flocculation and discontinuous sedimentation tests to evaluate the influence of the initial solids concentration (C_0), and of the dosage (D-pol) and type of flocculant, on the sediment cohesion. The experiment had a complete factorial experimental design with two variables, three levels and triplicate at the central point (Table 1).

Table 1. Complete factorial experimental design, for both flocculants, R-10 and R-90.

Variables	-1	0	+1
C_0 (w/w)	10	15	20
Flocculant dosage (g/t)	40	60	80

3.1. Characterization of mineral tailings and flocculants

The flocculants and nickel tailings were characterized according to the surface charge density, with a Malvern Zetasizer Nano series, in the pH range of 2 to 12, and an indifferent electrolyte solution, KCl 0.01 M. The mineral tailings' particle size distribution was measured by laser diffraction with a Malvern Mastersizer 2000.

The flocculants were characterized according to the viscosity-average molecular mass (M_v) with a Haake RheoStress 1 rheometer. Viscometry is a technique used to obtain data related to the size and conformation of macromolecules (MELLO et al., 2005). The viscosity of infinitely dilute solutions comes from obtaining the intrinsic viscosity $[\eta]$, which can be obtained by several mathematical equations described by Mello et al. (2005). We used the equations of Huggins and Schulz-Blaschke (Equations 1 and 2) to determine this value by graphical extrapolation, and the equation of Solomon-Ciuta (Equation 3) to determine it by the single-point method. M_v was determined using the equation of Mark-Houwink-Sakurada (Equation 4).

$$\eta_{sp}/c = [\eta]_H + K_H [\eta]_H^2 c \quad (1) \quad \eta_{sp}/c = [\eta]_{SB} + K_{SB} [\eta]_{SB} \eta_{sp} \quad (2)$$

$$[\eta]_{SC} = [2 (\eta_{sp} - \ln \eta_r)]^{1/2} / c \quad (3) \quad [\eta] = K_M M_v^a \quad (4)$$

3.2. Flocculation and thickening test

The pulps were prepared with nickel tailings and tap water and flocculated in a jar test device - by Nova Etica, model 218-6. The flocculant solution was then added to the slurry and stirred at 300 rpm for 1 min, followed by slow stirring at 150 rpm for 2 min, to avoid excessive mixing after flocculation, and consequently, the breakage of the flocs. The flocculated pulp was transferred to the 2 L graduated cylinder ($H = 48$ cm; $D_{in} = 7.5$ cm) for discontinuous sedimentation test. The supernatant was analyzed with 1h and 2h of sedimentation, and the cylinder was set aside undisturbed for 24 h. After that, the sediment was studied to determine its properties.

3.3. Characterization of thickened tailings

The sediments characterization was carried out according to the rheological and slump tests. The slump test is used to determine materials' consistency, and does not require any sophisticated instrumentation. Conventionally, this technique shows good results in literature to evaluate the consistency of mineral suspensions (CLAYTON; GRICE & BOGER, 2003; CREBER et al., 2017). We applied the same technique used by Clayton; Grice & Boger (2003), using a cylindrical geometry of PVC, with $H = D_{in} = 2$ in.

Yield stress (τ_0) is the minimum stress required for the thickened tailings to flow. Thus, it is an important property to study the dewatering process efficiency (SOFRÁ & BOGER, 2002). τ_0 can be estimated from different rheometry techniques. However, two types of rheological analysis are commonly employed for this purpose. One is the direct method, in this case the torque vs. time curve is obtained, and the maximum point is when the material yields, equivalent to τ_0 . The other technique is the regression method based on shear stress vs. shear rate curve (BOGER, 2013; SOFRÁ & BOGER, 2002, 2011). We used both techniques for τ_0 measurement, by using the vane sensor. The major advantages of using the vane sensor include the lower sample

disturbance/breakdown when inserting rotor, minimizing the effects for wall slip, and the larger gap, reducing errors related to large particle size (BOGER, 2013; SOFRÁ & BOGER, 2011). Therefore, the τ_0 was obtained for the bottom and top of sediment formed in the cylinder, using a Haake RheoStress 1 rheometer, and the Herschel-Bulkley model (Equation 5) to fit the experimental results and obtain the τ_0 value by regression.

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (5)$$

First, the τ_0 was obtained by the direct method applying a constant shear rate of 0.1 s^{-1} for a maximum time of 300 s. These data are referred to as static τ_0 . After this, the sediment was subjected to a high shear, 100 s^{-1} , in order to destroy the floc structure and release the contained water. This new sediment had its yield point analyzed by both methods and is referred to as dynamic τ_0 . The direct method was the same as the previous one; and for plotting the flow curve, the shear rate was 0.01 to 100 s^{-1} and a maximum time of 5 min per point.

The sediment concentration (C_{sed}) was obtained indirectly by a moisture analyzers, OHAUS - MB23. Therefore, after the rheological analysis, the sample was subjected to heating, allowing percent solid determination.

4. Results and Discussion

4.1. Characterization of nickel tailings and flocculants

Various physical and interfacial chemistry factors influence the evaluation of the rheological properties of sediments. Therefore, they are increasingly exploited to optimize operation and production of paste. The nickel tailings had very fine granulometry: particles smaller than $28.3 \mu\text{m}$ accounted for 90%, $5.9 \mu\text{m}$ accounted for 50% and finer than $1.3 \mu\text{m}$ represented 10% of the total amount of tailings. In general, the smaller the particles, the higher the τ_0 of the slurry, because small particles have larger specific surface area, and consequently, greater area for inter-particle interaction (SOFRÁ & BOGER, 2011). Thus, the surface chemistry has more influence on rheology. A way to evaluate the surface chemistry is by measuring the zeta potential. It can be seen in Figure 1(A) that in pulp with natural pH ($7 \leq \text{pH} \leq 8$), the particles were negatively charged, leading to strong electrostatic repulsion. As described by Sofrá & Boger (2011), the maximum Van der Waals attraction occurs at the isoelectric point (iep), with a high τ_0 , and away from the iep, the particles are electrostatically repulsed, leading to a low τ_0 . This phenomenon is even more pronounced at high solids concentrations, which is the case of pastes. It can also be observed in Figure 1(A) that both polyelectrolytes used as flocculants, R-10 and R-90, have high anionic charge density, thus, the mechanism of particle aggregation involves the formation of bridges (GREGORY & BARANY, 2011). However, it was observed that the R-90 has a higher anionic charge density than R-10. This factor may influence the particle aggregation efficiency, because its high anionic charge density increases the anionic character of the medium and consequently increases the electrostatic repulsion.

The Figure 1 (B) shows the extrapolation graph of Huggins, which exhibits the linear relation for the determination of the intrinsic viscosity of the polymers (MELLO et al., 2005). It can be observed in the Table 2 that all applied equations, showed similar values of $[\eta]$. Therefore, the measurement techniques used allowed comparing the

viscosity average molecular mass of the polymers. For the calculation of the molar mass by Equation 4, the constants $K= 3.7 \times 10^{-5}$ L/g and $a = 0.66$ were employed. These values are defined by Clark; Herrington & Petzold (1990) for anionic polyacrylamide, and this being the basis of their chain, these values were used to level comparison. Concluding that the polymers (R-10 and R-90) have similar molar mass, so, the main difference between the polymers must be in the anionic charge density.

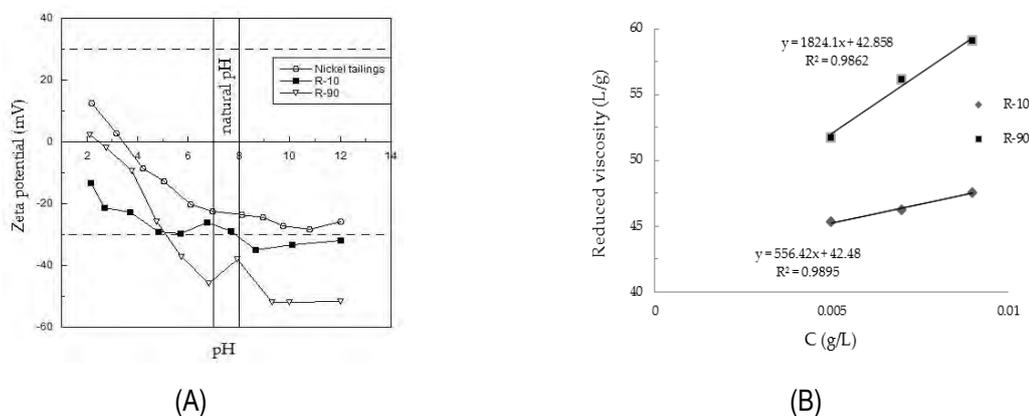


Figure 1. Characterization. (A) zeta potential of the nickel tailings; (B) Huggins viscosity for polymers.

Table 2. Intrinsic viscosity values and molar mass determined for the polymers.

Polymer	$[\eta]_H$ (L/g)	$[\eta]_{SB}$ (L/g)	$[\eta]_{SC}$ (L/g)	M_v ($\times 10^{-6}$) (g/mol)
R-10	42.48	42.76	42.30	1.74
R-90	42.86	45.41	47.84	1.76

4.2. Characterization of thickened tailings

As reported in the literature, there is typically variation of the solids concentration in the sediment compaction zone, and the flow properties of concentrated mineral suspensions varied significantly with solids concentration (FRANÇA; BISCAIA & MASSARANI, 1999; SOFRÁ & BOGER, 2002, 2011). Thus, the sediments were analyzed at its extremities (top and bottom), allowing the acquisition of extreme values τ_0 and C_{sed} in each case analyzed. Figure 3 (A) shows that the measurement techniques used (direct method and by regression) produced very similar values, mainly for high values, as reported by Boger (2013). Figure 3 (A) also shows the increase of the static and dynamic τ_0 for the bottom sediment in relation to the top. This behavior is due to the existing concentration gradient in the sediment. In this study, the C_{sed} presented a variation of up to 38% (w/w) between top and bottom, with the lower and higher observed values of 37 and 60% w/w, respectively. Figure 3 (B) and 3 (C) illustrates the strong dependence of the yield stress on the value of C_0 and the type and dosage of flocculant polymer. The curves presented in Figure 3 (B) show that increase of C_0 led to higher values of t_0 for the sediment. This occurred because the difference in C_0 influences the shape and structure of the flocs formed, and consequently the settling velocity and sediment cohesion (JARVIS et al., 2005; PARSAPOUR et al., 2014). On the other hand, it can be seen in Figure 3 (C) that the increase of the polymer dosage influenced the static t_0 but did not change the values of dynamic t_0 , these being functions of C_0 . Thus, it can be said that the increase of the polymer dosage led to storage of more water inside the flocs, reaching higher values of static t_0 , and after the

destruction of the floc structure, the sediments exhibited the same behavior for each flocculant. Between the two polymers, R-10 reached higher values of static and dynamic t_0 , of 1589 Pa and 64 Pa, respectively, for pulps with 20% (w/w) C_0 . The different efficiencies between the studied polymers can be explained by the polymer-slurry interaction difference, i.e., extensive study is necessary for a better understanding.

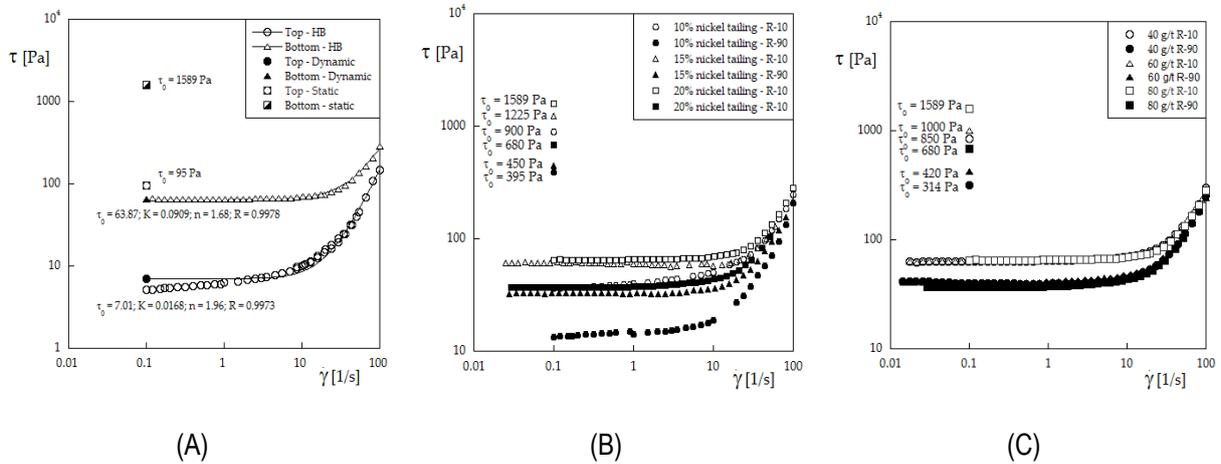


Figure 3. Rheological characterization, static τ_0 and flow curve. (A) $C_0 = 20\%$ and 80 g/t R-10; (B) D-pol = 80 g/t, varying C_0 ; (C) $C_0 = 20\%$, varying the D-pol.

The curves presented in Figure 4 show the exponential growth of τ_0 with C_{sed} (SOFRÁ & BOGER, 2002, 2011). The dynamic τ_0 (Figure 4-A) reached maximum values of 64 and 40 Pa, for R-10 and R-90 respectively, indicating that in the case of complete destruction of the flocs, the thickened tailing do not achieve paste consistency. However, for paste transportation, a positive displacement pump is used instead of a centrifugal pump. Thus, it is certain that the floc destruction will be much less intense, and need to be analyzed in the near future. It can be seen in Figure 4-B that the static τ_0 has values higher than 200 Pa for the bottom sediment, paste consistency, and illustrates inverse relationship of %SH with τ_0 and C_{sed} .

Regarding the water quality, the flocculation/sedimentation of the nickel tailing led to reduction of the overflow turbidity up to 98%, compared to natural sedimentation. Recovered water presented turbidity less than 100 NTU (Figure 4-C) that according to the Brazilian standards, allows its reuse or disposal in the environment.

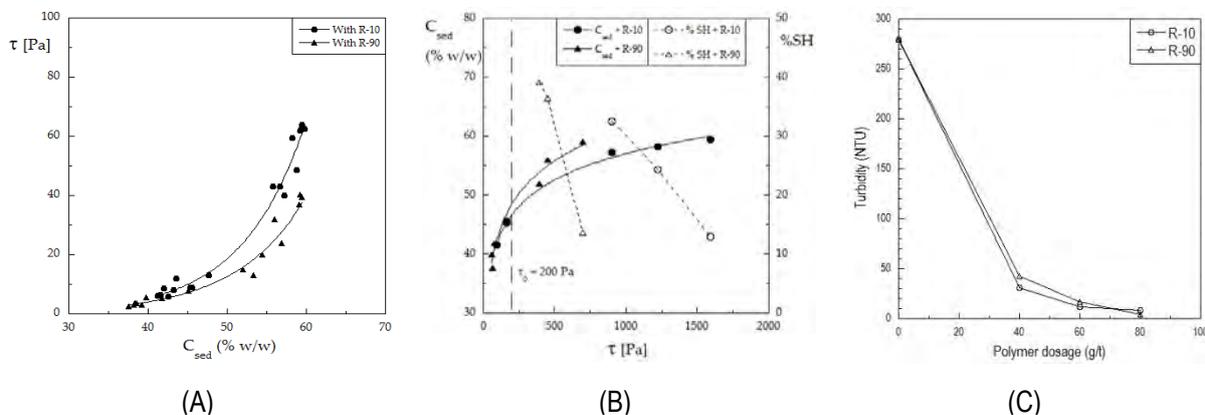


Figure 4. Relationship. (A) dynamic τ_0 and C_{sed} ; (B) static τ_0 , C_{sed} and %SH for D-pol = 80 g/t; (C) turbidity and D-pol, for $C_0 = 10\%$.

5. Conclusion

This paper presented and discussed the effect of flocculation and sedimentation of the nickel tailing using new generation flocculants, R-10 e R-90, which are rheology-modifying agents. In all cases studied the underflow had static τ_0 above that specified for pastes. Therefore it can be said that both flocculants were efficient for nickel tailings dewatering. However, the use of polymer R-10 as flocculant allowed the formation of more cohesive sediments, compared to R-90, that is, with higher values of static τ_0 and C_{sed} , and lower values of %SH. The results provide the mining company a new alternative for the management of their tailings, i.e., will allow the tailings reuse as source of raw material, together with the safest disposition: as paste, which is more environmentally acceptable than storage behind conventional tailings dams. Therefore, the densification process studied is efficient in particle aggregation, allowing the reduction the amount of free water in the dams, which reduces the risk of environmental accidents, besides allowing the process water recovery.

6. Acknowledgements

The authors acknowledge the assistance of the Center for Mineral Technology and the CNPq for the research scholarship.

7. References

- BOGER, D.V. Rheology of Slurries and Environmental Impacts in the Mining Industry. **The Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v.4, p.239-257, 2013.
- CLAYTON, S., GRICE, T.G., BOGER, D.V. Analysis of the slump test for on-site yield stress measurement of mineral suspensions. **International Journal of Mineral Processing**, v.70, p.3-21, 2003.
- CLARK, A.Q., HERRINGTON, T.M., PETZOLD, J.C. The flocculation of Kaolin Suspensions with anionic polyacrylamides of varying molar mass and anionic character. **Colloids and Surfaces**, v.44, p.247-261, 1990.
- CREBER, K.J., MCGUINNESS, M., KERMANI, M. F., HASSANI, F. P. Investigation into changes in pastefill properties during pipeline transport. **International journal of mineral processing**, v.163, p.35-44, 2017.
- FITTON, T.G., SEDDON, K.D. Paste and thickened tailings – myth busting and clarification. In: International Seminar on Paste and thickened tailings. **Proceedings of Paste 2013**. Belo Horizonte, Brazil, p.37-43.
- FRANÇA, S.C.A., BISCAIA, JR. E.C., MASSARANI, G. Study of batch sedimentation simulation - establishment of constitutive equations. **Powder Technology**, v.101, p.157-164, 1999.
- JARVIS, P., JEFFERSON, B., GREGORY, J., PARSONS, S.A. A review of floc strength and breakage. **Water Research**, v.39, p.3121–3137, 2005.
- GREGORY, J., BARANY. S. Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.169, p.1-12, 2011.
- MELLO, I.L., DELPECH, M.C., COUTINHO, F.M.B., ALBINO, F.F.M., SANTOS, S.M. Viscometric study of high-cis polybutadiene in cyclohexane solution at 30°C. **Pollymer Bulletin**, v.55, p.115-122, 2005.

PARSAPOUR, G.A., HOSSININASAB, M., YAHYAEI, M., BANISI S. Effect of settling test procedure on sizing thickeners. **Separation and Purification Technology**, v.122, p.87-95, 2014.

SOFRÁ, F., BOGER, D.V. Environmental rheology for waste minimisation in the minerals industry. **Chemical Engineering Journal**, v.86, p.319-330, 2002.

SOFRÁ, F., BOGER, D.V. Rheology for thickened tailings and paste – history, state-of-the-art and future directions. In: International Seminar on Paste and thickened tailings. **Proceedings of Paste 2011**, Perth, Australia, p.121-133.

Modificação de argilominerais visando aplicações industriais e ambientais

Modification of clay minerals for industrial and environmental applications

Vitor Schwenck Brandão

Bolsista PCI, Geólogo, M.Sc.

Luiz Carlos Bertolino

Supervisor, Geólogo, D. Sc.

Resumo

Nos últimos anos, os argilominerais estão ganhando destaque no cenário nacional e internacional, com isso a palygorskita que é um argilomineral com cristais alongados e aspecto fibroso, com fórmula química igual a $Mg_5Si_8O_2(OH)_2(OH_2)_4H_2O$ foi estudada para aplicações em novas áreas como a área ambiental, com o intuito de agregar valor ao minério. Quando comparada com outros argilominerais, a palygorskita apresenta alta superfície específica e capacidade de troca catiônica o que lhes confere alta capacidade de sorção. Estas características propiciam a sua aplicação como adsorvedor de herbicidas e metais pesados. Foram estudadas duas amostras de palygorskita da região de Guadalupe-PI. As amostras foram utilizadas para estudos de adsorção de glifosato, princípio ativo do herbicida, (Paly 1) e mercúrio e cobre (Paly 2). Ambas as amostras passaram por processo de beneficiamento e caracterização para a concentração da palygorskita. A amostra Paly 1 foi organofilizada com brometo de cetil trimetil amônio (CTAB). Os resultados na adsorção de glifosato mostraram que as características ideais para uma adsorção acima de 80 % são: 1 g de amostra, 100 ppm de concentração inicial de glifosato, tempo de agitação de 1 a 2 h e pH próximo de 4. A amostra Paly 2 foi pelotizada com 20% de cimento Portland 32 e 10% de WAX, formando uma pelota estável. Soluções de 180 ml de $Hg(NO_3)_2$ e $Cu(NO_3)_2$ foram percoladas com concentrações de até 1000 ppm em camada fixa de uma coluna de vidro com aproximadamente 60 g da amostra. Para avaliar o mecanismo que controla a adsorção, a partir da interpretação dos dados de equilíbrio, utilizaram-se os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. Os modelos de Dubinin-Radushkevich e Langmuir foram os que melhor se ajustaram. Os resultados mostraram a interação dos cátions metálicos com a palygorskita, comprovando que o processo de controle da adsorção é químico.

Palavras chave: Palygorskita, Adsorção, Glifosato, Mercúrio, Cobre.

Abstract

In the last years, the clay minerals are gaining prominence in the national and international scenario, with the palygorskite that is a clay mineralized with elongated crystals and fibrous aspect, with chemical formula equal to $Mg_5Si_8O_2(OH)_2(OH_2)_4H_2O$ was studied for applications in new areas such as the environmental area, in order to add value to the ore. When compared to other clay minerals, palygorskite presents high specific surface and

cation exchange capacity, which gives them high sorption capacity. These characteristics propitiate its application as adsorber of herbicides and heavy metals. Two samples of palygorskite from the Guadalupe-PI region were studied. The samples were used for adsorption studies of glyphosate, active principle of the herbicide (Paly 1) and mercury and copper (Paly 2). Both samples were processed and characterized for palygorskite concentration. The Paly 1 sample was organophilized with cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB). The results on glyphosate adsorption showed that the ideal characteristics for an adsorption above 80% are: 1 g sample, 100 ppm initial glyphosate concentration, agitation time of 1 to 2 h and pH close to 4. The Paly 2 sample was pelletized with 20% Portland cement 32 and WAX 10%, forming a stable ball. Solutions of 180 ml $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ were percolated at concentrations of up to 1000 ppm fixed layer of a glass column with approximately 60 g of the sample. In order to evaluate the mechanism controlling the adsorption, the Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich models were used to interpret the equilibrium data. The Dubinin-Radushkevich and Langmuir models were the best fit. The results showed the interaction of the metallic cations with the palygorskite, proving that the process of control of the adsorption is chemical.

Key words: Palygorskite, Adsorption, Glyphosate, Mercury, Copper.

1. Introdução

Palygorskita é um argilomineral que apresenta estrutura cristalina 2:1, composta por uma folha de octaedro de alumínio entre duas folhas de tetraedro de silício. A palygorskita é um filossilicato hidratado de alumínio e de magnésio de hábito fibroso resultando em uma morfologia fibrosa com canais e microporos. Estas características proporcionam uma elevada área superficial e alta capacidade de troca catiônica contribuindo para sua aplicação ambiental na área de adsorção (GARCIA-ROMERO et al., 2004; AMORIM e ANGÉLICA, 2011).

Pesquisas recentes indicam que a palygorskita pode ser usada para a remoção de metais pesados e glifosato em efluente aquoso por meio da adsorção (SIMÕES et al., 2017, RODRIGUES, 2017). Para a adsorção de glifosato, no entanto, é necessário primeiro organofilizá-la com surfactante catiônico a fim de modificar a sua carga superficial de negativa para positiva (XI et al., 2010).

A biodisponibilidade dos metais em ambientes aquáticos é controlada por processos de adsorção dos minerais. O estudo de adsorção em ambientes competitivos é de natureza multielementar e permite uma classificação das características do processo adsorptivo com maior precisão. As isotermas de adsorção relacionam a concentração de soluto adsorvido pela concentração de soluto no equilíbrio. Dentre os principais modelos de isotermas propostos encontram-se os de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin-Radushkevich (D-R) (GUERRA et al., 2008).

2. Objetivos

O trabalho teve como principal objetivo a aplicação da palygorskita de Guadalupe (PI) para adsorção de herbicida comercial e metais pesados (cobre e mercúrio) em efluentes aquosos. Como objetivos secundários a

determinação de etapas de beneficiamento, caracterização mineralógica, a organofilização e pelotização das amostras de palygorskita e o estudo do equilíbrio das isothermas do processo de adsorção.

3. Material e Métodos

Foram utilizadas duas amostras de palygorskita da região de Guadalupe (PI), uma foi separada para utilização na adsorção de glifosato, Paly 1, e outra para utilização de adsorção de metais pesados (Hg^{2+} e Cu^{2+}), Paly 2. Ambas foram beneficiadas previamente e caracterizadas através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raios X (FRX), análises termogravimétrica e termodiferencial (DTA-TG), difratometria de raios X (DRX), potencial zeta (PZ), espectroscopia no infravermelho (FTIR), determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) pelo método do azul de metileno.

A amostra Paly 1, abaixo de 20 μm , foi organofilizada, segundo Middea (2014), com sal de amônio (CTAB). A fim de testar a capacidade de adsorção da palygorskita, foram realizados experimentos em batelada com herbicida comercial com volume de 20 mL, 0,1 e 1 g de amostra, concentrações de 100 e 500 ppm e pH de 3,8 e 11. O tempo de agitação ficou entre 1 e 2 h. A concentração de glifosato foi determinada por ICP-OES por meio da quantificação de fósforo. Os resultados foram analisados no software Statistic 8.0 a fim de avaliar a variável mais relevante no processo de adsorção.

A amostra Paly 2, abaixo de 44 μm , foi pelotizada com 10% de WAX e 20% de Cimento Portland. As pelotas foram secas em estufa à 35°C por 24 horas com a finalidade de formar pelotas com resistência mecânica, aumentando a superfície de contato com a solução por meio da criação de espaços vazios acessíveis, e impedindo a segregação de finos no processo de filtragem. A palygorskita pelotizada foi disposta em coluna fixa de filtração com 60 g de amostra, alcançando 25 cm de altura com base preenchida com grãos de quartzo. A percolação foi realizada com 180 ml de solução $Hg(NO_3)_2$ e $Cu(NO_3)_2$ com concentração de 50, 100, 300, 400, 600, 800 e 1000 ppm, que circulou através da coluna com auxílio de uma bomba peristáltica com vazão 2,4 litros por hora durante 120 minutos. As alíquotas foram analisadas por espectrometria de absorção atômica. Os resultados obtidos foram interpretados pelos modelos de Freundlich, Langmuir e Dubinin-Radushkevich.

4. Resultados e Discussão

Os resultados do beneficiamento e caracterização indicaram que a amostra é composta por palygorskita, quartzo e caulinita (figura 1). As etapas de beneficiamento mostram que o quartzo, que é a principal impureza, teve a sua quantidade reduzida se comparada a amostra bruta com a amostra pós beneficiamento. Através das análises de MEV, notou-se o hábito fibroso e alongado da palygorskita e os resultados das análises de FTIR e PZ indicaram que a amostra Paly 1 foi organofilizada com CTAB (figura 2) devido a sua mudança de carga negativa para positiva e aparecimento de bandas características de carbono.

As análises de FRX e CTC (tabela 1) mostraram que o óxido MgO e a capacidade de trocar cátions aumentaram indicando uma maior pureza da fração beneficiada. Os valores de CTC da amostra beneficiada foram de 31 e 41 meq/100g, dados que estão de acordo com a literatura (SIMÕES et al., 2017).

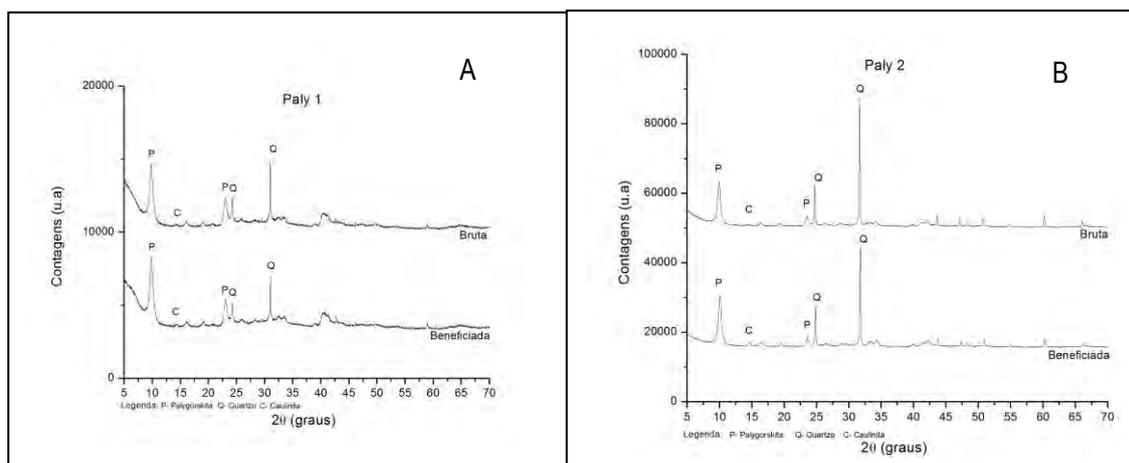


Figura 1. Difratomogramas de raios X das amostras de Paly 1 (A) e Paly 2 (B).

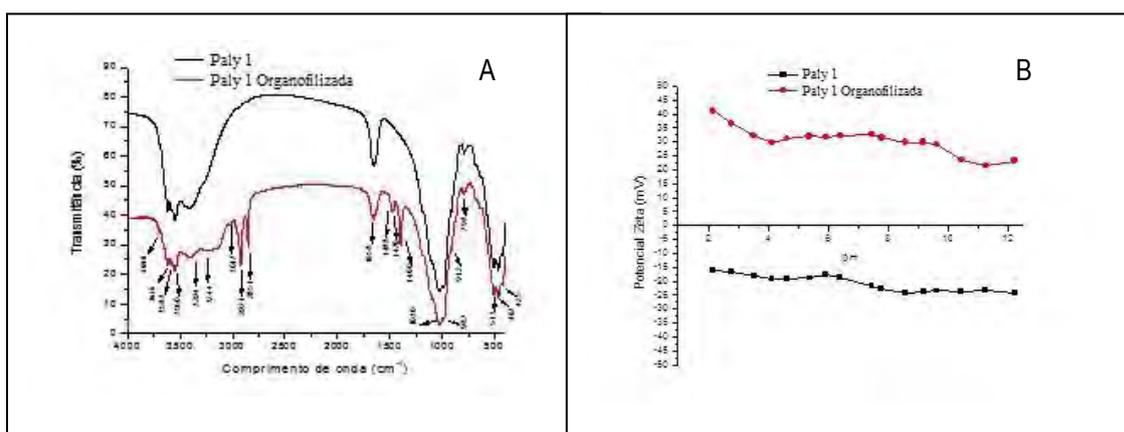


Figura 2. Espectros de FTIR (A) e curvas de potencial Zeta (mV) da amostra Paly 1 (B).

Tabela 1. Análises químicas por FRX das amostras de palygorskita (% em peso) e valores da CTC (meq/100g).

Amostra	Óxidos(%)										Total	CTC (meq/100g)
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	PF		
Paly 1 Bruta	5,6	13,6	56,3	2,0	0,23	0,58	0,14	7,2	-	14,3	99,95	23
Paly 1 Beneficiada	6,3	14,0	55,4	2,1	0,18	0,56	0,12	7,8	-	13,6	100,06	41
Paly 2 Bruta	4,08	15,80	60,40	2,63	0,27	0,85	0,27	7,14	0,07	7,95	99,46	19
Paly 2 Beneficiada	5,69	15,15	54,70	2,60	0,13	0,66	0,19	8,41	0,12	9,94	97,59	31

Os resultados do ensaio de adsorção do glifosato, pela Paly 1 organofilizada, estão dispostos na Tabela 2. Nos experimentos 1 a 4, com tempo de agitação de 1 h, observa-se que houve um aumento na adsorção de glifosato com concentração de 99,9 ppm e pH entorno de 10. Nota-se que com o aumento da concentração

houve uma diminuição na percentagem adsorvida, indicando que uma concentração maior acarreta em menor adsorção. O experimento 4 foi o de melhor resultado com cerca de 84% de adsorção do glifosato pela Paly 1.

Nos experimentos 5 a 8 utilizou-se a mesma concentração e intervalos de tempo de 2 h. Nota-se através dos resultados obtidos que para o tempo de 2 h de agitação o pH ideal é entorno de 4, sendo o experimento com maior percentagem de adsorção o 6 com 99,9 ppm. Segundo a análise estatística realizada no software Statistic 8.0, a variável que controlou a adsorção foi a massa. Vale ressaltar que o pH e o tempo de agitação também foram bastante relevantes no processo de adsorção. O experimento 6 foi o de melhor resultado com cerca de 86% de adsorção do glifosato pela Paly1.

Tabela 2. Condições e resultados da adsorção de glifosato pela Paly 1 organofilizada.

Experimento	Massa (g)	Tempo de agitação (h)	Concentração inicial de glifosato (ppm)	pH _{inicial}	Concentração de glifosato no equilíbrio (ppm)	% de adsorção
1	0,0995	1	99,9	3,88	90,6	9,3± 4,5
2	0,9998	1	506,7	3,77	179,1	64,7± 4,5
3	0,1000	1	506,7	10,89	356,5	29,6± 4,5
4	0,9996	1	99,9	10,90	16,3	83,7± 4,5
5	0,1001	2	506,7	3,81	443,4	12,5± 4,5
6	0,9997	2	99,9	3,91	13,7	86,3± 4,5
7	0,0997	2	99,9	11,07	72,6	27,3± 4,5
8	0,9995	2	506,7	10,87	154,0	69,6± 4,5

A tabela 3 contém os resultados dos modelos experimentais de Langmuir, Freundlich e Dubin Radushevic das isotermas de adsorção dos íons de Hg²⁺ e Cu²⁺ pela amostra Paly 2. Pode-se notar que para o íon de mercúrio, o modelo que melhor se encaixou foi o linear de Dubinin Radushevic, com R² igual a 0,9984. A sua capacidade máxima de adsorção foi de 13,1030 mmol de Hg²⁺ por grama de palygorskita. Na adsorção do Cu²⁺, o modelo de Langmuir aprestou o R² igual 0,9824 sendo o maior coeficiente de correlação e capacidade máxima de 36,60 mmol de adsorção por grama de palygorskita.

A interação dos íons com a palygorskita pôde ser estudada através do parâmetro k do modelo de Dubinin Radushkevich. A energia livre da adsorção dos íons apresentou valores de 10 kJ para o Hg²⁺ e 15 kJ para o Cu²⁺, indicando que o processo que ocorre entre a palygorskita e os íons metálicos é de natureza química (CHEN et al., 2009; TRIPATHY e RAICHUR, 2008).

Tabela 3. Parâmetros das equações lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para adsorção de Hg²⁺ e Cu²⁺ pela palygorskita.

Íon	Modelo		
	Langmuir	Freundlich	Dubinin Radushkevich
Hg ²⁺	K _L = 588,23 (L.mol ⁻¹) Q _{máx} = 0,11 (mmol.g ⁻¹) R ² = 0,9459	K _F = 0,87 (L.mmol ⁻¹) n = 0,7735 R ² = 0,9905	Q _{máx} = 13,1030 (mmol.g ⁻¹) k = -0,0063 (mol ² .kJ ⁻²) R ² = 0,9984
Cu ²⁺	K _L = 9090,90 (L.mol ⁻¹) Q _{máx} = 0,36 (mmol.g ⁻¹) R ² = 0,9824	K _F = 0,53 (L.mmol ⁻¹) n = 0,4279 R ² = 0,8594	Q _{máx} = 16,7340 (mmol.g ⁻¹) k = -5x10 ⁻⁹ (mol ² .kJ ⁻²) R ² = 0,8687

K_L = constante de Langmuir; Q_{máx} = capacidade máxima; K_F = constante de Freundlich; n = expoente adimensional de Freundlich; k = constante de Dubinin Radushevich

5. Conclusão

As amostras Paly 1 e Paly 2 são constituídas principalmente por palygorskita, e secundariamente por quartzo e caulinita. As etapas de beneficiamento (classificação granulométrica e separação magnética) se mostraram eficientes quanto ao decréscimo de impurezas, principalmente o quartzo, promovendo a concentração de palygorskita nas amostras.

Os resultados da organofilização da amostra Paly 1 indicaram que a mesma foi organofilizada com concentrações de CTAB, devido a mudança de carga evidenciada nas curvas de potencial zeta e no surgimento de bandas espectro de FTIR 2.921, 2.851 e 1.468cm⁻¹ que são características de deformações de carbono secundário. As análises de adsorção do glifosato pela amostra Paly 1 indicaram que os experimentos 4 e 6 foram os de melhor resultado, tendo adsorvido cerca de 84 e 86% respectivamente, mostrando que o material com até 100 ppm tem uma resposta ideal na adsorção.

Vale ressaltar que pelo experimento 6 conter um pH ácido, mais próximo da palygorskita e do glifosato (cerca de 4,5), é considerado de melhor condição para continuação do trabalho. A análise estatística indicou que a principal variável que controla a adsorção é a massa. Com os resultados obtidos, o argilomineral palygorskita pôde então ser considerado um excelente adsorvedor de glifosato.

As isotermas utilizadas nos modelos não lineares aplicadas nas etapas de adsorção dos íons metálicos Hg²⁺ e Cu²⁺, mostraram um maior coeficiente de relação para Dubinin Radushkevich e Lagmuir respectivamente. Através destes modelos determinou-se que a quantidade máxima de adsorção por 1 g de palygorskita foi de 13,1030 mmol g⁻¹ para o íon Hg²⁺ e 36,60 mmol g⁻¹ para o íon Cu²⁺.

A energia livre de gibbs calculada, apresentou valores de 10 e 15 kJ Hg²⁺ e Cu²⁺ respectivamente mostrando que a natureza que ordena a adsorção é química em ambos os processos. O modelo de Dubinin Radushkevich evidenciou a natureza das interações dos cátions metálicos com a palygorskita.

6. Agradecimentos

Agradeço ao meu supervisor Luiz Carlos Bertolino pela oportunidade de desenvolver essa pesquisa. Agradeço, também, à estrutura laboratorial oferecida pelo CETEM, aos técnicos e funcionários do SCT e ao Grupo de Argilas Aplicadas e ao CNPq pela bolsa.

7. Referências Bibliográficas

- AMORIM, K. B. ANGÉLICA, R. S. **Mineralogia e geoquímica da ocorrência de palygorskita de Alcântara, bacia de S. Luís-Grajaú, Maranhão**. Cerâmica, v.57, p. 483-490, 2011.
- CHEN, A. H.; YANG, C. Y.; CHEN, C. Y.; CHEN, C. Y.; CHEN, C. W. **The chemically crosslinked metal-complexed chitosans for comparative adsorptions of Cu(II), Zn(II), Ni(II) and Pb(II) ions in aqueous medium**. Journal of Hazardous Materials, v. 163, p. 1068- 1075, 2009.
- GARCIA-ROMERO, E.,BARRIOS, M.S.,REVUELTA, M.A.B.; **Characteristics of a Mg-palygorskite in miocene rocks**, Madrid Basin (Spain). Clays and Clay Minerals, v. 52, n. 4, p. 484-494, Aug. 2004.
- GUERRA D.L., AIROLDI C., LEMOS V.P. VIANA R.R., 2008. **Desempenho de argila montmorilonita modificada no processo de adsorção de mercúrio e estudos de termodinâmica**, Inorganic Chemistry Communications, Vol. 11, Fac. 1, pp.20-23, Amsterdam, Holanda
- 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).
- RODRIGUES, P. V. 2017. **Organofilização de Palygorskita para Adsorção de Glifosato em Ambientes Aquosos**. XXV Jornada de Iniciação Científica e I Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, Centro de Tecnologia Mineral, pag 148-152.
- SIMÕES, K. M. A.; NOVO, B. L.; FELIX, A. A. S.; AFONSO, J. C.; BERTOLINO, L. C.; SILVA, F. A. N. G. 2017. **Ore Dressing and Technological Characterization of Palygorskite from Piauí/Brazil for Application as Adsorbent of Heavy Metals**. Characterization of Minerals, Metals and Materials 2017. Ed: Springer International Publishing pp. 261-267.
- TRIPATHY, S. S.; RAICHUR, A. M. **Abatement of fluoride from water using manganese dioxide-coated activated alumina**. Journal of Hazardous Materials, v. 153, p. 1043-1051, 2008.
- 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.

Produção e caracterização de Substâncias Poliméricas Extracelulares (EPS)
por *Paenibacillus polymyxa*

Production and Characterization of Extracellular Polymeric Substances (EPS)
from *Paenibacillus polymyxa*

Diogo Simas Bernardes Dias
Bolsista PCI, Eng. Químico, D.Sc.

Cláudia Duarte da Cunha
Supervisora, Eng. Química, D. Sc.

Resumo

Uma alternativa encontrada aos polímeros provenientes do petróleo são os biopolímeros (substâncias poliméricas extracelulares), sendo aplicados nas indústrias alimentícia, cosmética, entre outras, visando o aumento da viscosidade, da capacidade de armazenamento de água, emulsificação, proteção, além do uso como gelificantes e estabilizantes. Com a finalidade de se manter competitiva, a produção de biopolímeros necessita melhorar seus atrativos econômicos, principalmente pelo aumento de produtividade e minimização dos custos de produção. Neste contexto os objetivos do trabalho são aumentar a produção do biopolímero com meio de cultivo simples e em seguida realizar sua caracterização parcial. Para a produção do biopolímero foi utilizada a bactéria *Paenibacillus polymyxa*, em meio simples com extrato de levedura e sacarose, realizando um planejamento experimental, com controle de temperatura (30°C), agitação (150 rpm), durante 24 horas. O material foi fervido por 15 minutos para a liberação da EPS para o meio de produção. Ao final foi realizada a precipitação com etanol (1:3), separação e secagem a 60°C para quantificação da EPS bruta. Foi realizada sua caracterização a partir de meios específicos com agar congo red e agar azul de metileno. Adicionalmente foi realizada a análise de FT-IR. A partir do planejamento foi possível aumentar a produção em quase três vezes o valor inicial, atingindo valores de 130,5 g/L, sendo extrato de levedura e sacarose estatisticamente significantes. De acordo com o crescimento nas placas a EPS apresentou características da goma curdlana, entretanto ao realizar a caracterização por FT-IR, as análises indicaram características também da goma levana. A EPS obtida apresenta maior valor de produção comparada à literatura e sua caracterização apresentou semelhança com as gomas levana e curdlana, com identificação de grupos funcionais como, por exemplo, Hidroxila e metil.

Palavras chave: Produção de EPS; *Paenibacillus polymyxa*; Planejamento experimental; FT-IR.

Abstract

The use of biopolymers (Polymeric Extracellular Substances) consists an alternative strategy in place of polymers derived from petroleum. They are used as adjuvants of viscosity, moisture, preservation and emulsification in food and cosmetics industries, among others. In order to be competitive and more attractive to the market, the

production of biopolymers must need to increase productivity and to minimize costs. Thus, the objectives of this work are to produce and characterize a biopolymer by using a simple culture medium. A strain of *Paenibacillus polymyxa* was cultured using yeast extract and sucrose. Incubation under agitation of 150 rpm was carried out at 30°C for 24 hours. Then, the broth was boiled for 15 minutes in order to release the EPS. The product was precipitated by adding ethanol (1:3), followed by separation and drying at 60°C to procedure the quantification of the crude EPS. The EPS was characterized using congo red and methylene blue agar broths. A complementary FT-IR analysis was performed. Using statistical tools, the EPS production yielded 130.5 g/L and the yeast extract and sucrose concentrations were most significant. In solid media the EPS seemed to have curdlan gum characteristics, however, FT-IR analysis revealed both characteristics of curdlan and levan gum. The production of the EPS showed the highest value in the literature. It was similar to levan and curdlan gum due to the identification of hydroxyl and methyl groups.

Key words: EPS production; *Paenibacillus polymyxa*; Experimental planning; FT-IR.

1. Introdução

Os biopolímeros são polissacarídeos de origem de biomassas, tais como agropolímeros ou são obtidos por produção microbiana, conhecidos como Substâncias Poliméricas Extracelulares (EPS), exopolissacarídeos ou gomas, e tem a capacidade de formar géis e soluções viscosas em meio aquoso. São uma complexa mistura de polímeros que consistem de polissacarídeos, proteínas, ácidos húmicos, ácidos urônicos, ácidos nucleicos, lipídeos e etc, com grupos funcionais ionizáveis, como carboxílico, fosfórico, amino e hidroxílico. A proporção de cada componente dessa complexa mistura influencia diretamente nas características da EPS, e conseqüentemente em sua aplicação biotecnológica, seja para biossorção, biodegração, biomineração, biofloculação ou bioflotação. Assim as EPS podem ser usadas como uma alternativa a processos agressivos ao meio ambiente, bem como diminuir o impacto dos processos industriais já existentes (SHI et al., 2017).

As vantagens desta tecnologia incluem a disponibilidade de baixo custo da biomassa e muitas vezes do desenvolvimento de técnicas para a sua imobilização. Adicionalmente, hoje em dia devido as diferentes mudanças ambientais, ocorre uma pressão em especial contra produtos sintéticos, petroquímicos e derivados, enquanto fatores econômicos funcionam contra as opções das tecnologias ambientalmente aceitáveis. A produção de EPS é em geral atribuída a microrganismos eucariotos e procariotos em ambientes naturais, e sua acumulação acontece por diferentes mecanismos incluindo excreção, secreção, lise celular e sorção. Um microrganismo produtor de EPS é *Paenibacillus polymyxa*, ranqueado pela agência de proteção ambiental dos Estados Unidos como um dos mais aplicados no comércio mundial (RAFIGH et al., 2014).

Assim com a finalidade de se manter competitiva, a produção de biopolímeros por *Paenibacillus polymyxa* necessita melhorar seus atrativos econômicos, principalmente em termos de aumento de produtividade e minimização dos custos de produção, bem como suas etapas de *downstream*. Durante as últimas duas décadas tem crescido o interesse para a aplicação biotecnológica das EPS, incluindo fixação de nitrogênio, promoção do crescimento de plantas, solubilização de fósforo do solo, enzimas hidrolíticas, antibióticos, citocinina,

biofloculação e bioadsorção de metais, e no aumento da porosidade do solo, atraindo interesse considerável em diferentes processos industriais e em agricultura sustentável. Desta forma, devido ao grande potencial biotecnológico, a produção de EPS produzida pela bactéria *Paenibacillus polymyxa*, pode ser explorada em processos de biorremediação, biofloculação, bioadsorção e biomineração, bem como sua aplicação diretamente como produto final, nas indústrias farmacêutica, química, petroquímica, entre outras (FREITAS et al., 2017).

2. Objetivos

O objetivo do presente trabalho foi avaliar o potencial da estirpe de *Paenibacillus polymyxa*, uma bactéria isolada da rizosfera do solo, visando o aumento da produção de Substâncias Poliméricas Extracelulares (EPS) em frascos agitados, e em seguida realizar sua caracterização parcial.

2.1. Objetivos específicos

Promover a manutenção e padronização da cultura microbiana com intuito de utilizá-la para produção de EPS; Realizar a produção de EPS em frascos agitados; Aumentar a produção de EPS em frascos agitados; Caracterizar parcialmente as EPS por meio de cultivo e FT-IR.

3. Material e Métodos

3.1. Manutenção do microrganismo

A estirpe de *Paenibacillus polymyxa*, existente na coleção de culturas do LABIOTEC/SEMEB, foi cultivada em placa contendo sacarose e extrato de levedura, incubada por um período de 48 horas em estufa (Quimis, Q317B) a 30°C. Em seguida o material foi retirado de forma asséptica e transferido para microtubos Eppendorf contendo solução 20% de glicerol em água destilada e estocados a -22°C.

3.2. Produção de EPS

Foram realizados experimentos em frascos agitados visando à obtenção das cinéticas de produção e crescimento. Em seguida foi aplicada a técnica de planejamentos experimentais com alteração da concentração dos reagentes, com vistas a aumentar a produção de EPS e/ou redução dos custos.

3.3. Quantificação de EPS

Foi utilizada a metodologia descrita por Martins e colaboradores (2008) com modificações. Neste protocolo, o cultivo foi fervido por 15 min para liberar o EPS da superfície celular, em seguida realizou-se a centrifugação a 4.000 rpm para a remoção da fração celular. Em seguida foi adicionado etanol gelado na proporção 3:1 (etanol: sobrenadante) para a precipitação da EPS. Esta mistura foi mantida refrigerada a 4°C por 24 horas. Após este período, uma nova centrifugação a 4.000 rpm foi realizada para a recuperação da EPS. Em sequência o material foi solubilizado em água e parcialmente purificado em membrana de diálise (Medicell International MWCO,

14000Da), durante 24 horas exposta a água destilada com uma troca de água em 12 horas. Por fim, a quantificação foi determinada por peso seco após incubação à 60° C até atingir peso constante.

3.4. Caracterização parcial da EPS

3.4.1. Caracterização por meios de cultivo

Foi utilizada a metodologia aplicada por El-sayed et al. (2016) com modificações. Foram preparados 2 meios com as seguintes especificações (g/L): sacarose (20), extrato de levedura (5), Agar (20), para um foi adicionado o corante azul de metileno e para o outro *congo red*, ambos na concentração de 0,05 g/L. As placas foram incubadas por 48 horas a 30°C.

3.4.2. Caracterização por Infra Vermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

As análises de FT-IR das EPS foram realizadas em equipamento Nicolet 6700 spectrometer, com a EPS misturada ao KBr e os dados foram gravados em temperatura ambiente, de 4000 a 400cm⁻¹ pelo acúmulo de 16 scans, com resolução 4 cm⁻¹.

4. Resultados e Discussão

4.1. Produção da EPS

Após a realização da cinética de crescimento do microrganismo *Paenibacillus polymyxa* em meio composto com sacarose (30g/L) e extrato de levedura (1g/L), foi observada uma fase lag de aproximadamente 15 horas, a fase exponencial entre 15 e 24 horas, e por fim a fase estacionária a partir de 24 horas. Assim foi padronizado o tempo de 20 horas para o pré-inóculo por se encontrar bem no centro da fase exponencial. Para a curva de produção foi possível observar uma longa fase *lag*, bem como na curva de crescimento, apresentando um perfil muito similar à curva de crescimento, sendo considerada uma curva de produção associada ao crescimento (dados não apresentados). O planejamento experimental fatorial 2² foi o utilizado com o nível de confiança, de 95%, em duplicata, contendo três experimentos no ponto central. O experimento foi desenvolvido para ampliar a faixa de produção, com o intuito de explorar a concentração de sacarose e o extrato de levedura. A matriz experimental e as respostas obtidas estão apresentadas na tabela 1.

Tabela 1. Condições de planejamento experimental para obtenção da EPS.

Experimento	Sacarose (g/L)	Extrato de Levedura (g/L)	Produção de EPS (g/L)	
1	100	10	51,5	48,6
2	100	30	74,1	72,2
3	200	10	127,9	124,0
4	200	30	130,5	125,3
5	150	20	108,2	100,8
6	150	20	103,3	99,7
7	150	20	100,7	95,7

Com os valores da tabela 1 foi possível obter o gráfico de Pareto (Figura 1A) e superfície resposta (Figura 1B) que indicaram que quanto maior a concentração de extrato de levedura e maior a concentração de sacarose maior a produção de EPS. Adicionalmente ainda pode haver um aumento da produção, para tanto deve ser realizado outros planejamentos experimentais, com ampliação das escalas. Nas condições estudadas, o extrato de levedura teve maior influência, sendo positiva, em seguida a sacarose também foi positiva, entretanto a interação entre as duas variáveis foi negativa. A diferença entre as condições 3 e 4 é menor que a diferença entre as condições 1 e 2. Provavelmente na condição 2, com menor concentração de sacarose, o extrato de levedura está sendo utilizado como fonte de carbono, o que pode estar acarretando em maior produção quando comparado a condição 1.

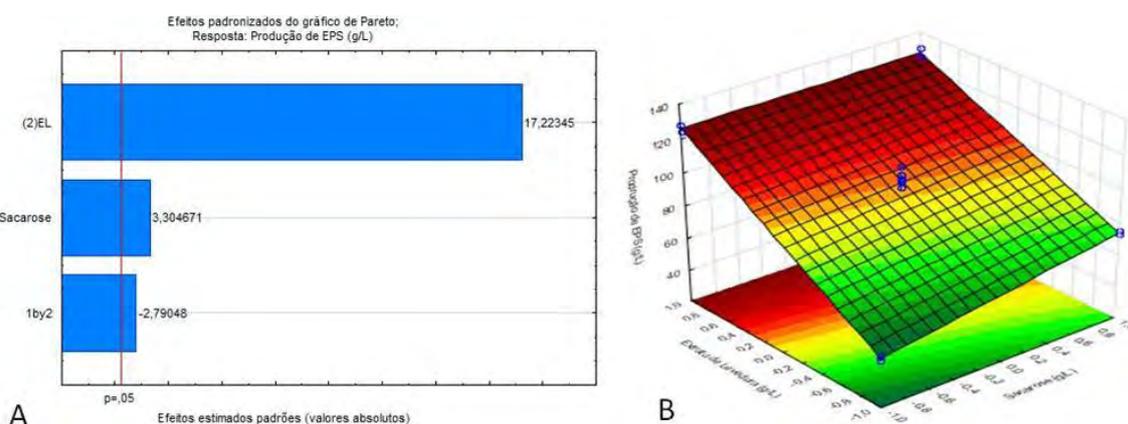


Figura 1. (A) Diagrama de Pareto e (B) gráfico de superfície resposta.

Os experimentos apresentaram valores de alta concentração de EPS, com aumento de produção que atingiu valores quase 3 vezes maior, sendo um meio ainda não otimizado. Reafirmando o potencial dos resultados, em recente revisão, Liang e Wang (2015) resumiram os valores de produção de EPS por *Paenibacillus spp.* encontrando uma faixa de produção entre 3,44 e 41,24 g/L. A produção da EPS por bactéria pode estar relacionada tanto com uma alta concentração da fonte de carbono, limitação nutricional ou outra resposta de estresse. De acordo com a literatura, inúmeros trabalhos vêm confirmando a sacarose como a mais adequada fonte de carbono para o crescimento de célula e produção de EPS por *P. polymyxa* (FREITAS et al., 2017). Em sua pesquisa Habler et al. (2012) utilizaram *P. polymyxa* para produção de EPS, e sugerem utilizar fontes complexas de nitrogênio (como extrato de levedura) em vez de usar sulfato de amônio uma fonte simples.

4.2. Caracterização do biopolímero

Os microrganismos do gênero *Paenibacillus spp.* são caracterizados por produzir várias EPS, incluindo os de utilização comercial, sendo a produção de EPS não específica e cada estirpe produz diferentes tipos de EPS com diferentes propriedades biotecnológicas. Dentre as EPS produzidas por *Paenibacillus*, a curdlana e a levana, são as mais estudadas (RÜTERING et al., 2017). A goma curdlana recebeu esta denominação devido a sua habilidade de coagulação (*curdle*) quando aquecida em solução e é constituída por subunidades de glicose. Em suspensão aquosa, a curdlana é capaz de formar gel por aquecimento e de acordo com a temperatura de

aquecimento, há formação de dois tipos de géis. A levana é um homopolímero natural de frutose, referida como uma polifrutose. A massa molecular da levana, o grau de polimerização e a ramificação dependem da fonte de carbono. Levana é um pó cristalino branco tendo propriedades como forte adesivo, podendo ser amorfas ou cristalinas, de solubilidade variável. São solúveis em água quente e insolúveis em etanol absoluto, sendo susceptível a hidrólise ácida. (RÜTERING et al., 2017).

Em pesquisa desenvolvida por El-Sayed et al. (2016) os autores reportaram que curdlana se liga com *Congo red* formando um complexo vermelho e *aniline blue* formando um complexo azul, sendo a *aniline blue* mais específico que o *Congo red*, com a taxa de formação do complexo colorimétrico dependente da concentração do polímero. Em ambos os testes, foram verificadas a formação de complexos, tanto para azul de metileno, quanto para *Congo red* (Figura 2A e 2B).

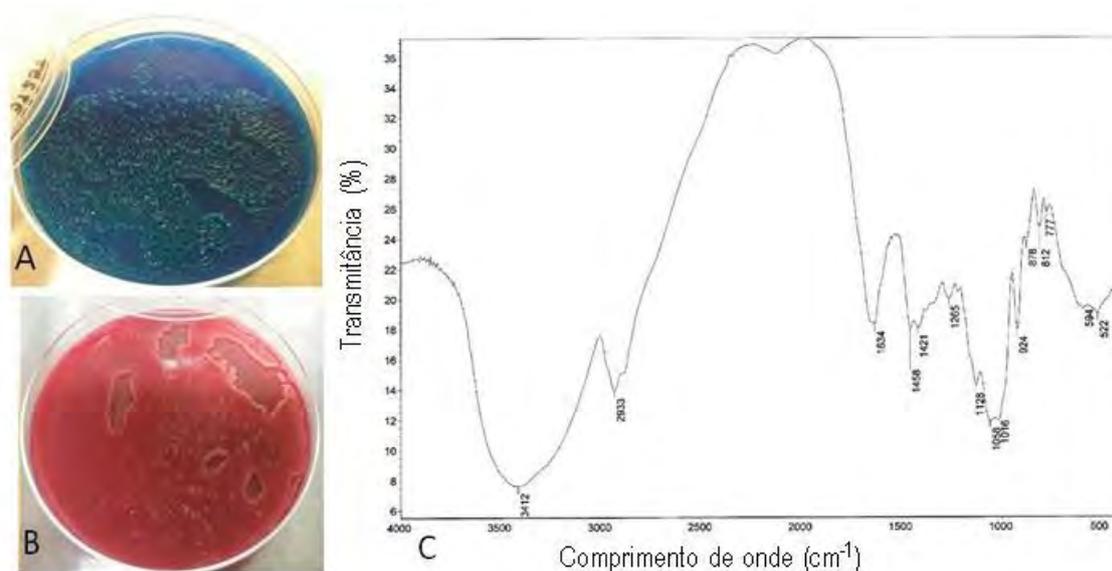


Figura 2. Crescimento de *Paenibacillus polymyxa* (A) Azul de metileno (B) *Congo red* e (C) FT-IR da EPS Bruta.

A análise de FT-IR apresentaram bandas que podem ser atribuídas a grupos funcionais. Na presente EPS foram identificados picos de transmitância em 3412 cm⁻¹ (hidroxila), 2933 cm⁻¹ (metil), 1634 cm⁻¹ (ligações com água). Além de picos próximos entre 1458 a 1265, 1128 a 1016, 777 a 924, e 522 a 594 cm⁻¹. Os resultados foram semelhantes aos descritos na literatura, como, por exemplo, Morillo et al. (2008) que encontraram valores de transmitância de 3400 cm⁻¹ corresponde a hidroxila (-OH), grupo metil (C-H) 2935 cm⁻¹, 1655 corresponde a -CONH- grupo de amida em proteínas. De 950 a 1200 equivale a um alongamento amplo de C-O-C, C-O correspondente a carboidratos. Os picos de 1000-1125 correspondem a ácidos urônicos. Entretanto ocorrem algumas divergências nas interpretações dos resultados bem como complementações, por exemplo, Fella-Temzi et al. (2018) indicaram que a transmitância de 1200-900 cm⁻¹ deve-se às vibrações de estiramento de C-C, C-O-C e C-O, que é característico dos carboidratos. Os picos característicos no comprimento de onda de 900 cm⁻¹ e 800 cm⁻¹ correspondem a vibrações de estiramento C-C de um anel furanoide de monômero de levana. Dois picos fracos de 2930 e 2885 cm⁻¹ foram assinados como grupos de estiramento assimétrico de metileno (CH₂) e 3276 cm⁻¹ sugerem vibrações de estiramento de hidroxilas (OH) na EPS.

5. Conclusão

De acordo com as curvas de crescimento e produção em frascos agitados, foi definido o tempo do pré-inoculo em 20 horas, bem como o tempo de produção em 24 horas, em meio contendo 200 g/L de sacarose e 30 g/L de extrato de levedura, alcançando um valor máximo de concentração de EPS de 130,5 g/L, sendo possível ainda uma otimização das concentrações dos reagentes, tornando o processo mais econômico. A EPS complexou com os corantes utilizados, o que é uma característica da goma curdlana, entretanto grupos funcionais da levana foram encontrados pela técnica de FT-IR, além disso, foi possível a identificação de alguns grupos funcionais como hidroxila, metil e ligações com água.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro da pesquisa e ao Instituto de Química da UFRJ pela análise de FT-IR.

7. Referências Bibliográficas

- EL-SAYED, M. H.; ARAFAT, H. H.; ELSEHEMY, I. A.; BASHA, M. Optimization, purification and physicochemical characterization of curdlan produced by *Paenibacillus* sp. Strain NBR-10, v. 13, p. 901-909, 2016.
- FELLA-TEMZI, S.; YALAOUI-GUELLAL, D.; RODRIGUEZ-CARVAJAL, M. A.; BELLHADI, D.; MADANI, K.; KACI, Y. Removal of lead by exopolysaccharides from *Paenibacillus peoriae* strain TS7 isolated from rhizosphere of durum wheat. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2018.
- FREITAS, F., A. V.; TORRES, C., A. M.; REIS, M. Engineering aspects of microbial exopolysaccharide production, *Bioresource Technology*, v.243, p.1674-1683, 2017.
- HÄBLER, T.; SCHIEDER, D.; PFALLER, R.; FAUSTICH, M.; SIEBER, V. Enhanced fed-batch fermentation of 2,3-butanediol by *Paenibacillus polymyxa* DSM 365. *Bioresource Technology*, v. 124, p. 237-244, 2012.
- LIANG, T.; WANG, S. Recent advances in exopolysaccharides from *Paenibacillus spp.*: Production, Isolation, structure, and Bioactivities. *Marine drugs*, v.13, p.1847-1863, 2015.
- MARTINS, P. S. O.; ALMEIDA, N.F.; COSTA, R.G.S.; FRANCO, A.P; VIEIRA, M.F.; MELACHUS, J.M.M.; SANTOS, L.G.; ALVES, F.; VIEIR, C.R.; CUNHA, C.D.; LEITE, S.G.F. Evaluation of EPS Application in Microbial Consortia Growing in Aqueous Co-Contaminated Systems: The Trend to Natural Attenuation. *The Open Biotechnology Journal*, v.2, p.176-182, 2008.
- MORILLO, J. A. P.; GÁRCIA-RIBERA, R.; QUESADA, T.; AGUILERA, M.; RAMOS-CORMENZANA, A.; MONTEOLIVA-SÁNCHEZ, M. Biosorption of heavy metals by the exopolysaccharide produced by *Paenibacillus jamilae*. *World Journal Microbial Biotechnol*, v.24, p. 2699-2704, 2008.
- RAFIGH A, S. M.; YAZDI, A. V.; VOSSOUGHIB, M.; SAFEKORDIA, A. A.; ARDJMANDC, M. Optimization of culture medium and modeling of curdlan production from *Paenibacillus polymyxa* by RSM and ANN. *International Journal of Biological Macromolecules*, v.70, p.463-473, 2014.

RÜTERING, M.; SCHMID, J.; RÜHMANN, B.; SCHILLING, M. SIEBER, V. Controlled production of polysaccharides-exploiting nutrient supply for levan and heteropolysaccharide formation in *Paenibacillus sp.* Carbohydrate Polymers, v.148, p.326-334, 2017.

SHI, Y.; HUANG, J.; ZENG, G.; GU, Y.; CHEN, Y.; HU, Y.; TANG, B.; ZHOU, J.; YANG, Y.; SHI, L. Exploiting extracellular polymeric substances (EPS) controlling strategies for performance enhancement of biological wastewater treatments: An overview. Chemosphere, v. 180, p. 396-411, 2017.

IDENTIFICAÇÃO DAS PROPORÇÕES DE TERRAS RARAS NOS ÍMÃS PERMANENTES DAS INSTALAÇÕES EÓLICAS NO BRASIL

IDENTIFICATION OF RARE EARTHS PROPORTIONS ON PERMANENT MAGNETS OF WIND POWER IN BRAZIL

José Luis Saravia Ocharán

Bolsista PCI, Eng. Ambiental, M. Sc.

Francisco Mariano da Rocha de Souza Lima

Supervisor, Eng. Mineral, D. Sc.

Resumo

Os aerogeradores contendo ímãs permanentes de terras raras (TRs) apresentam-se como uma tecnologia importante para maximizar a eficiência na geração de energia eólica (EO). O Brasil apresenta um crescimento considerável na participação dessa fonte de energia renovável e é um dos países com as maiores reservas de TRs. O presente trabalho teve por objetivo estimar o consumo, demanda e reciclagem potencial de ímãs permanentes contendo TRs no cenário nacional de EO. Realizou-se uma pesquisa bibliográfica e documental para a coleta e processamento de dados. Os resultados indicaram que o consumo atual é de 981 toneladas, a demanda projetada até 2030 seria de 2.352 toneladas e a reciclagem potencial seria de 20 toneladas.

Palavras chave: Energias Renováveis, Terras Raras.

Abstract

Wind turbines containing permanent magnets of rare earths (RE) are important technologies to maximize efficiency in wind power generation. Brazil stands out by considerable growth in the share of this renewable energy and it is one of the countries with the largest RE reserves. The aim of the present work was estimating the consumption, demand and potential recycling of RE permanent magnets within to wind power national scenario. Bibliographical and documentary researches were carried out to collect and process data. The results showed that the current RE permanent magnets consumption is 981 tons, the forecast demand until 2030 would be 2,352 tons and potential recycling would be 20 tons.

Keywords: Renewable Energies, Rare Earths.

1. Introdução

A demanda de TRs vem se intensificado devido às suas aplicações em diversos setores de alta tecnologia como em motores elétricos, catalisadores para refino do petróleo, ímãs permanentes, baterias recarregáveis, painéis solares e diversos equipamentos médicos (IMHOLTE et al., 2018; YANG et al., 2017). Particularmente, os ímãs permanentes contendo Nd, Pr, Dy, Tb e Gd são usados em vários componentes elétricos e eletrônicos, nos motores elétricos de veículos híbridos, geradores elétricos, discos rígidos de computadores e nos modernos geradores elétricos das turbinas eólicas (YANG et al., 2017).

Há um interesse no mercado eólico pela utilização de aerogeradores contendo ímãs permanentes de TRs devido a seu alto desempenho em instalações de grande porte (acima de 01 MWh) e lugares onde as velocidades dos ventos são maiores e constantes (WENG, 2017; CODEMIG, 2016). Os sistemas rotor-estator contendo os ímãs permanentes substituem as caixas de velocidades e melhoram a eficiência energética devido à diminuição das perdas, à sua alta resistividade elétrica e à suas propriedades magnéticas (RABE et al., 2017; BESSA, 2016).

No Brasil, os elementos de TRs despertaram interesse governamental pela constatação da vulnerabilidade econômica na repentina elevação dos preços destes elementos frente ao monopólio da China na extração e produção de óxidos de TRs e por ser o segundo país no mundo com maiores reservas desses elementos (22.000×10^3 t) (DNPM, 2018; RABE et al., 2017). Apesar dessa realidade, o país apresenta grande potencial para a exploração e beneficiamento de elementos de TRs diante do crescente consumo e demanda de equipamentos e componentes de alta tecnologia.

2. Objetivos

O trabalho teve como objetivos a identificação das proporções de elementos de TRs existentes nos ímãs permanentes utilizados nos parques eólicos instalados no Brasil e a quantificação do cenário da sua reciclagem nesse setor.

3. Material e Métodos

Foi realizada uma revisão bibliográfica e documental e a partir dessas informações procedeu-se com uma fase projetiva. O estudo foi enquadrado dentro do sistema interligado nacional de energia elétrica conformada pelos ambientes de contratação regulada e livre. A geração de energia elétrica a partir de turbinas eólicas de pequeno porte (menores de 50 kWh) e instalações domésticas não ligadas ao sistema nacional foram desconsideradas.

Para o cálculo dos ímãs permanentes de TRs existentes nas instalações eólicas do país, procuraram-se informações e dados de empresas que instalaram aerogeradores com esses componentes e suas capacidades instaladas no parque eólico nacional. Posteriormente, determinou-se um fator de utilização desses ímãs no setor da EO através da divisão entre a somatória dessas capacidades instaladas e a capacidade instalada acumulada de EO no país. A quantidade atual desses componentes foi calculada através da relação indicada por Campos

(2015) que 03 MWh de EO precisaria de 2.700 kg de ímãs permanentes de TRs. Por último, determinaram-se as quantidades em massa dos elementos de TRs segundo as proporções mencionadas por Jin et al. (2016) e Campos (2015), mostradas na Tabela 1.

Tabela 1. Proporção em massa de elementos de TRs em ímãs permanentes.

Elementos de TRs	Nd	Pr	Dy	Fe	B	Co	Al	Ni
Proporção:	18%	4,6%	6,15%	66,88%	1,02%	2,84%	0,12%	0,39%

Para a projeção da demanda nacional, inicialmente se definiu o período de avaliação até 2030. Verificou-se a evolução das capacidades instaladas acumuladas de EO no cenário nacional a fim de avaliar a tendência dos dados. A partir disso, avaliaram-se as curvas de regressão (linear, logarítmica, exponencial e potência) e os coeficientes de determinação (valor próximo de “1” indica que o modelo de regressão se ajusta à mostra e é confiável), sendo escolhida a equação polinomial de segundo grau $y = 0,042 x^2 + 0,547 x - 1,809$ com coeficiente de determinação de 0,958. Depois, aplicou-se a equação para obter os valores das capacidades instaladas acumuladas até 2030 e calcularam-se as capacidades anuais novas para cada ano projetado, sendo a diferença entre a capacidade instalada acumulada do ano seguinte menos a do ano anterior. Com essa base, determinou-se a demanda projetada de ímãs permanentes de TRs, em proporção mássica, por meio do fator de utilização multiplicado pela capacidade anual nova. Finalmente, a demanda projetada de TRs foi obtida através das proporções mostradas na Tabela 1 e conforme a demanda projetada de ímãs permanentes. Assumiu-se que as condições atuais do mercado internacional referente à comercialização de elementos de TRs seriam constantes no período de avaliação, devido, principalmente, à queda e estabilidade dos preços nos últimos 05 anos (DNPM, 2018; RABE et al., 2017).

Para as projeções da reciclagem potencial de elementos de TRs desde os ímãs permanentes, previamente se enquadrou conceitualmente essa operação como a recuperação desses elementos, em forma de óxidos, a partir das modificações físicas, químicas e mecânicas dos ímãs permanentes após da sua vida útil em instalações eólicas (LEITE, 2009). Posteriormente, por motivos de cálculos, supôs-se que o índice de reciclagem mundial seria o mesmo no contexto nacional e definiu-se a reciclagem em função da demanda projetada. Finalmente, o período de análise considerado foi de 20 anos visto que, segundo Yang et al. (2017), é a vida útil dos ímãs permanentes para aplicações eólicas.

4. Resultados e Discussão

4.1. Estimativa da quantidade de ímãs permanentes de TRs em instalações eólicas

Há duas empresas identificadas que instalaram aerogeradores contendo ímãs permanentes de TRs, sendo que atualmente uma está falida e a outra continua operando dentro do território nacional (CODEMIG, 2016). A capacidade instalada total dessas duas companhias é de 1.090 MWh. Esse valor representa atualmente 8,42% da capacidade instalada nacional de EO. Portanto, esse valor foi o fator de utilização de ímãs

permanentes de TRs. Na Tabela 2 se indicam as quantidades estimadas, em massa, de elementos de TRs para o cenário eólico nacional.

Tabela 2. Quantidade em massa de TRs usados em ímãs permanentes dentro do cenário eólico nacional.

Capacidade Instalada (MWh)	Fator de Uso de IP (%)	Quantidade de IP (t)	Quantidade de Elementos de Liga (t)							
			Nd	Pr	Dy	Fe	B	Co	Al	Ni
			18,00%	4,60%	6,15%	66,88%	1,02%	2,84%	0,12%	0,39%
12.950	8,4%	981,4	176,6	45,1	60,4	656,3	10,0	27,9	1,2	3,8

Observa-se que as quantidades de TRs, consumidas até 2017 seriam de 177, 45 e 60 toneladas de Nd, Pr e Dy, respectivamente. O uso de Fe foi de 656 toneladas e os demais elementos de liga totalizaram 43 toneladas.

4.2. Demanda projetada

Espera-se, segundo o Plano Decenal de Expansão de Energia do Brasil, uma expansão da capacidade instalada de EO até 17,88 GWh para o final de 2023 (ABEEOLICA, 2018). Nos próximos anos uma companhia de capital chinês que instala aerogeradores, contendo os ímãs permanentes, suprirá inicialmente 180 MWh (COSTA, 2018). Sendo essa companhia umas das líderes mundiais na instalação e operação de parques eólicos, presume-se um aumento das futuras instalações desse tipo de aerogeradores no país (COSTA, 2018). A Figura 1 mostra a evolução das capacidades instaladas de EO no Brasil.

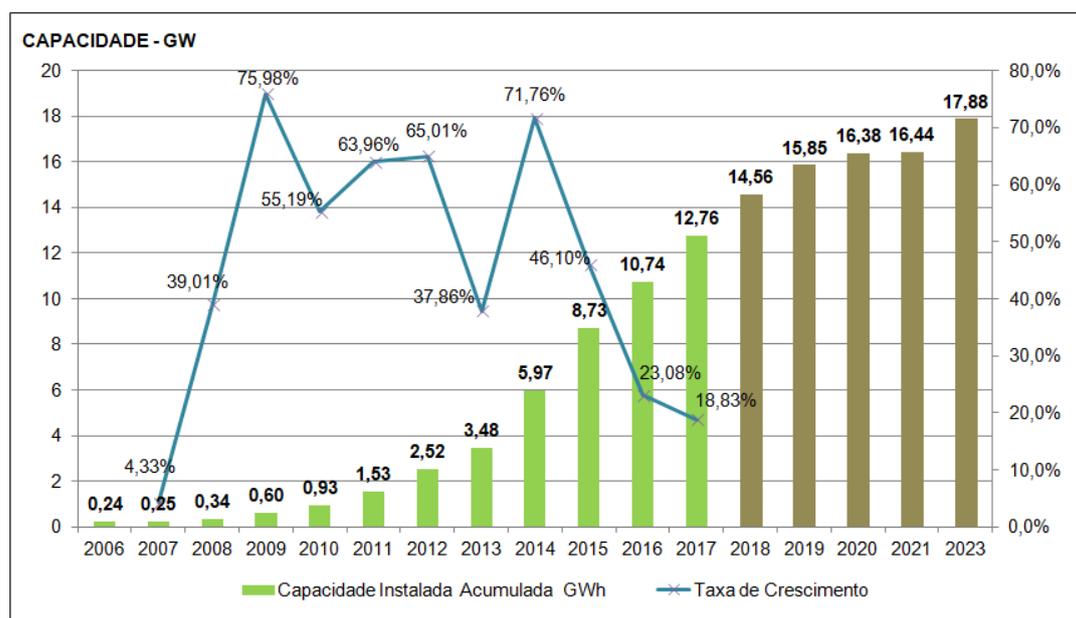


Figura 1. Evolução das capacidades instaladas de energia eólica.

A partir das capacidades e metas anuais de EO publicadas até 2023 e conforme a metodologia explicada (aplicação da equação de regressão desde 2014), a Figura 2 mostra as capacidades instaladas acumuladas, as capacidades anuais novas de EO e a demanda de ímãs permanentes de TRs até 2030.

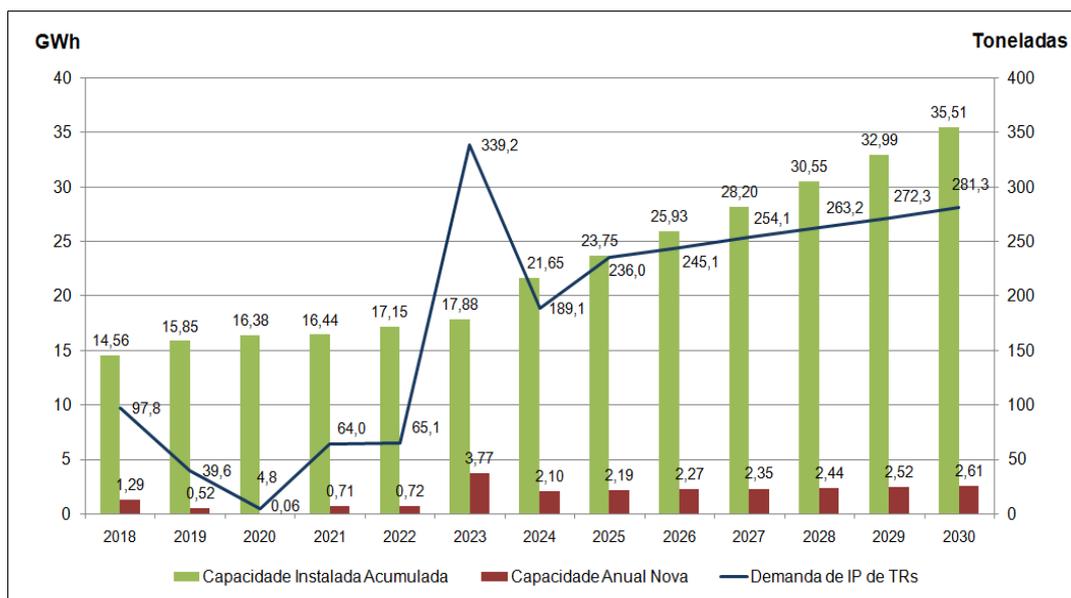


Figura 2. Capacidades instaladas acumuladas, capacidades anuais novas e demanda de ímãs permanentes de TRs.

A capacidade instalada acumulada de energia eólica seria 35,51 GWh no final de 2030. Sob um cenário moderado crescente, assumiu-se um fator de utilização anual de 8,42% até 2020, de 10% até 2025 e de 12% até o final de 2030. Dessa maneira, a demanda estimada de ímãs permanentes de TRs se apresenta na Figura 3.

Tabela 3. Composição em massa de TRs para a demanda de ímãs permanentes no cenário eólico nacional.

Elemento	Ano												
	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029	2030
Nd (t)	17,6	7,1	0,9	11,5	11,7	61,1	34,0	42,5	44,1	45,7	47,4	49,0	50,6
Dy (t)	6,0	2,4	0,3	3,9	4,0	20,9	11,6	14,5	15,1	15,6	16,2	16,7	17,3
Pr (t)	4,5	1,8	0,2	2,9	3,0	15,6	8,7	10,9	11,3	11,7	12,1	12,5	12,9
Out. Ele. (t)	69,7	28,2	3,5	45,6	46,4	241,7	134,7	168,1	174,6	181,1	187,5	194,0	200,5

Nesse período, a demanda total de ímãs permanentes de TRs seria de 2.352 toneladas. Baseado no balanço de massa do Relatório Técnico da Companhia de Desenvolvimento Econômico de Minas Gerais (2016), esse valor precisaria aproximadamente de 5.112,4 toneladas de óxidos de TRs. Conforme as proporções apresentadas na Tabela 1 e segundo as projeções da demanda de ímãs permanentes, nota-se que 423 (18%), 145 (6,2%) e 108 (4,6%) toneladas seriam de Nd, Dy e Pr, totalizando 676,1 toneladas. A quantidade de Fe seria de 1.573 toneladas (66,9%) e as quantidades dos outros elementos de liga somariam um total de 103 toneladas (4,4%). A diferença entre os valores dos óxidos para as composições em massa dos elementos de TRs se justifica pelos teores e eficiências dos processos de separação, redução, produção da liga e produção dos ímãs permanentes.

4.3. Reciclagem potencial de ímãs permanentes e terras raras

No cenário nacional não existem evidências de cadeias de reciclagem de ímãs permanentes fabricados com TRs devido, principalmente à falta de técnicas e métodos adequados para extrair e produzir os óxidos de forma

eficiente, em grande escala e com maior custo-benefício. As projeções da reciclagem potencial desses elementos baseiam-se assumindo que o índice de reciclagem mundial de 1% será o mesmo na conjuntura nacional e que a eficiência da recuperação será de 90% (GUEROULT et al., 2018; JIN et al., 2016). O período de análise será desde 2030 até 2050 visto que o início do fornecimento de energia elétrica com aerogeradores de ímãs permanentes foi em 2010 e a vida útil é de 20 anos. A Figura 4 indica a reciclagem anual estimada dos elementos e ímãs permanentes de TRs que estão em função da demanda mostrada na Figura 3.

Tabela 4. Estimativa da reciclagem potencial de TRs a partir dos ímãs permanentes do setor da energia eólica.

Ano	Nd (t)	Dy (t)	Pr (t)	Out. Ele. (t)	Ano	Nd (t)	Dy (t)	Pr (t)	Out. Ele. (t)
2030	0,07	0,03	0,02	0,29	2041	0,10	0,04	0,03	0,41
2031	0,12	0,04	0,03	0,48	2042	0,11	0,04	0,03	0,42
2032	0,12	0,04	0,03	0,46	2043	0,55	0,19	0,14	2,18
2033	0,31	0,10	0,08	1,21	2044	0,31	0,10	0,08	1,21
2034	0,34	0,12	0,09	1,34	2045	0,38	0,13	0,10	1,51
2035	0,25	0,08	0,06	0,98	2046	0,40	0,14	0,10	1,57
2036	0,25	0,08	0,06	0,98	2047	0,41	0,14	0,11	1,63
2037	0,22	0,08	0,06	0,87	2048	0,43	0,15	0,11	1,69
2038	0,16	0,05	0,04	0,63	2049	0,44	0,15	0,11	1,75
2039	0,06	0,02	0,02	0,25	2050	0,46	0,16	0,12	1,80
2040	0,01	0,00	0,00	0,03					

Durante o período, a reciclagem potencial de ímãs permanentes de TRs seria de 33.846 quilogramas. De acordo com as proporções da Tabela 1, nota-se que 5.483, 1.873 e 1.401 quilogramas seriam de Nd, Dy e Pr. Esses óxidos de TRs recuperados totalizariam 8.758,8 quilogramas, equivalendo uma nova produção em torno de 20.142,9 quilogramas (20,1 toneladas) de ímãs permanentes.

5. Conclusão

Há uma tendência crescente das capacidades instaladas de EO até 2030, enfatizando um crescimento acumulativo da demanda de ímãs permanentes de TRs. O consumo atual de ímãs permanentes seria de 981,4 toneladas, sendo que 282,1 toneladas correspondem a elementos de TRs (Nd, Pr e Dy). A demanda projetada seria de 2.352 toneladas de ímãs permanentes e teria, em massa, 676,1 toneladas de elementos de TRs. Seriam necessárias 5.112,4 toneladas de óxidos de TRs para suprir essa demanda. Os benefícios da reciclagem seriam percebidos em longo prazo devido ao tempo de vida útil. Entre 2030 até 2050 seriam recuperados 8,8 toneladas de óxidos de TRs, significando uma nova produção de 20,1 toneladas de ímãs.

6. Agradecimentos

Agradecimentos ao CNPq e CETEM, pela bolsa concedida e pelo apoio à pesquisa.

7. Referências Bibliográficas

- ABEEOLICA – Associação Brasileira de Energia Eólica. Disponível: <<http://www.abeeolica.org.br/>> Acesso: 22 / 03 / 2018.
- BESSA, F. P. Estudo de Viabilidade Técnica e Económica de um Parque Eólico na Serra de Montedeiras. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Energias. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Vila Real, 2016, Portugal, 128 p.
- CAMPOS, M. F. et al. Terras-Raras: Aplicações e Tendências do Mercado para os Próximos Anos. In: Seminário Brasileiro de Terras-Raras, 3, Rio de Janeiro (RJ), Brasil, 26 – 27 novembro, 2015. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCTIC, Rio de Janeiro, 2015.
- CODEMIG - Companhia de Desenvolvimento Econômico de Minas Gerais. Viabilização de um Laboratório-Fábrica de Ímãs de Terras Raras no Brasil. Relatório Técnico Preliminar do Modelamento para Viabilização do Laboratório-Fábrica de Ligas e Ímãs. Entrega 2.1. Maio, 2016.
- COSTA, L. Chesf, da Eletrobras, contrata chinesa Goldwind em tentativa de retomar parque eólico. Notícias, 19-04-2018. Reuters. Disponível em: <<https://br.reuters.com/article/businessNews/idBRKBN1HQ2TA-OBRBS>> Acesso: 16-05-2018.
- DIÁRIO DO COMÉRCIO. IMPSA vai lançar oferta pública no Brasil ou EUA. Notícias, 21-05-2014. Disponível em: <<http://diariodocomercio.com.br/noticia.php?id=135473>> Acesso: 16-05-2018.
- DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral 2016. ISS 01012053. 2018, 131 p.
- FREITAS, M. WEG dá vida ao 1º ônibus elétrico movido a energia solar brasileiro. Notícias, 23-02-2017. Santa Catarina, Jornal OCP. Disponível em: <<https://ocp.news/geral/weg-da-vida-ao-primeiro-onibus-eletrico-movido-a-energia-solar-no-brasil>> Acesso: 16-05-2018.
- GUEROULT, R. et al. Opportunities for plasma separation techniques in rare earth elements recycling. Journal of Cleaner Production, 182, (2018) 1060 - 1069.
- IMHOLTE, D. D. et al. An assessment of U.S. rare earth availability for supporting U.S. wind energy growth targets. Energy Policy 113. pp. 294–305, 2018.
- JIN, H. et al. Comparative Life Cycle Assessment of NdFeB Magnets: Virgin Production versus Magnet-to-Magnet Recycling. Procedia CIRP 48, pp. 45 – 50, 2016.
- LEITE, P. R. Logística reversa: meio ambiente e competitividade. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2a ed., 2009.
- RABE, W. et al. China's supply of critical raw materials: Risks for Europe's solar and wind industries? Energy Policy, 101, pp.692 – 699, 2017.
- WENG, Z. et al. Assessment of Global Rare Earth Supply & Wind Energy Growth: Opportunities and Challenges. In: Green and Sustainable Chemistry Conference, Berlin, Germany, 4-17th May. 2017.
- YANG, Y. et al. REE Recovery from End-of-Life NdFeB Permanent Magnet Scrap: A Critical Review. J. Sustain. Metall. (2017) 3 : 122–149.

BIOSSOLUBILIZAÇÃO DE POTÁSSIO A PARTIR DE ROCHA

BIOSOLUBILIZATION OF POTASSIUM FROM ROCK

Tamara Azevedo Schueler

Bolsista Capacitação Institucional, Microbiologista, MSc.

Andrea Camardella de Lima Rizzo

Supervisora, Engenheira Química, DSc.

Resumo

O potássio é essencial para a agricultura brasileira e mais de 90% desse fertilizante é importado. A solubilização biológica de potássio a partir da rocha verdete foi estudada a fim de desenvolver rota alternativa para a obtenção de potássio fertilizante. Quatro culturas bacterianas (*Burkholderia* sp., *Paenibacillus* sp., *Caballeronia glathei* e *Paraburkholderia caribensis*) e dois meios de cultivo (Aleksandrov e Bushnell-Haas) foram utilizadas. Os ensaios foram conduzidos em triplicata para cada bactéria, em meio líquido contendo verdete como única fonte de potássio, durante 15 dias. Duas linhagens foram capazes de solubilizar o potássio em meio Aleksandrov: *Burkholderia* sp. e *Paenibacillus* sp. que liberaram $7,35 \pm 0,64$ mg/L e $6,59 \pm 0,33$ mg/L de K respectivamente. Comparativamente, a ação microbiana dessas duas estirpes possibilitou aumento de extração de 71,4 e 51,7% em relação ao controle. A formação de uma cultura mista entre essas cepas permitiu liberação de $6,31 \pm 0,28$ mg/L de K da rocha (22,1% acima do ensaio controle). Verificou-se também queda do valor de pH inicial para aproximadamente 3,0 nesses ensaios, sendo indicativo da produção de ácidos orgânicos pelas culturas bacterianas. Pode-se concluir que essas culturas microbianas foram capazes de atuar na extração de potássio a partir do verdete, mostrando potencial para estudos de otimização do processo de biossolubilização.

Palavras chave: potássio; biossolubilização; verdete; *Burkholderia* sp.; *Paenibacillus* sp.

Abstract

Potassium is essential for Brazilian agriculture and more than 90% of this fertilizer is imported. The biological solubilization of potassium from verdete rock was studied in order to develop alternative route for potassium fertilizer. Four bacterial cultures (*Burkholderia* sp., *Paenibacillus* sp., *Caballeronia glathei* and *Paraburkholderia caribensis*) and two culture media (Aleksandrov and Bushnell-Haas) were used. The assays were carried out in triplicate for each bacterium, in liquid medium containing verdete as sole source of potassium, for 15 days. Two strains were able to solubilize potassium in Aleksandrov's medium: *Burkholderia* sp. and *Paenibacillus* sp. released 7.35 ± 0.64 mg/L and 6.59 ± 0.33 mg/L K respectively. Comparatively, the microbial action of these two strains allowed an increase of extraction of 71.4 and 51.7% in relation to control. The formation of a mixed culture between these strains allowed the release of 6.31 ± 0.28 mg/L of K from the rock (22.1% above the control).

assay). There was also a drop in the initial pH value to approximately 3.0 in these experiments, being indicative of the production of organic acids by bacterial cultures. It can be concluded that these microbial cultures were able to act in the extraction of potassium from the verdete rock, showing potential for studies of optimization of the biosolubilization process.

Key words: potassium; biosolubilization; verdete; *Burkholderia* sp.; *Paenibacillus* sp.

1. Introdução

O Brasil é um dos principais produtores mundiais de produtos agrícolas, desempenhando papel significativo no suprimento global de alimentos (Martinelli et al., 2010). Sua agricultura se expandiu rapidamente nas últimas décadas devido, principalmente, a aplicação de fertilizantes em solo agrícola o que ajudou a manter a produtividade da cultura juntamente ao crescimento da população (Chen et al., 2018; Withers et al., 2018). Por este motivo, o Brasil é o quarto consumo de NPK no mundo, com 6% de participação mundial, depois da China, Índia e Estados Unidos (ANDA, 2011). No entanto, embora o Brasil seja um grande consumidor de fertilizantes, mais de 90% do potássio usado como matéria-prima para fertilizantes é importado (Santos et al., 2015) principalmente do Canadá (29%), Bielorrússia (22%), Rússia (20%) e Israel (10%) (GlobalFert, 2018).

A principal reserva de potássio no solo encontra-se na forma K não trocável estando indisponível para as plantas (Zörb et al., 2013), como os minerais de silicato (como feldspatos e micas) que contêm a maior parte do K na estrutura cristalina (Meena et al., 2016). Esses minerais podem ser decompostos liberando K para o meio, mas esse processo pode levar muito tempo para suprir todas as necessidades desse elemento na agricultura. Os microrganismos do solo desempenham um papel importantíssimo nesse processo que, conseqüentemente, disponibiliza nutrientes às plantas. Por exemplo, demonstraram capacidade de dissolução de matriz de minerais silicatos (Uroz et al., 2009; Yu et al., 2014; Etesami et al., 2017) utilizando mecanismos como produção de ácidos orgânicos, polissacarídeos extracelulares (EPS) e metais ligantes complexantes para promover o intemperismo mineral.

O Brasil tem grande disponibilidade de recursos minerais e alguns deles podem ser denominados de agrominerais por conterem quantidades significativas de elementos necessários para a agricultura, como o K. Neste trabalho, foi utilizado uma glauconita conhecida por “verdete” que se destaca pelo seu conteúdo de K_2O variando entre 6 e 14% (Silva et al., 2012). Esta rocha pode ser encontrada em Cedro do Abaeté, Minas Gerais, e suas reservas são estimadas em 57,4 milhões de toneladas (Alecgrim, 1982). Alguns estudos já demonstraram a solubilidade do K neste mineral utilizando condições extremas, como aplicação de ácidos (Silva et al., 2012; Santos et al., 2015) e aquecimento (Santos et al., 2017). No entanto, a importância global da agricultura brasileira e seu impacto na economia do país reforçam a necessidade de integrar a futura intensificação agrícola ao uso sustentável dos recursos naturais e ao mínimo impacto ambiental. Desta forma, novas oportunidades de geração de tecnologias sustentáveis de produção de fertilizantes tornam-se indispensáveis.

2. Objetivos

Este trabalho teve como objetivo geral realizar estudo prospectivo sobre o desenvolvimento de processos biotecnológicos a serem aplicadas na biossolubilização de agro-minerais brasileiros, visando posterior aplicação como fontes alternativas de fertilizantes tanto para a produção de alimentos quanto para a produção de bioenergia. Como objetivo específico, estudar a capacidade de microrganismos isolados e adquiridos de banco de cepas, na dissolução do verdete e consequente liberação de potássio no meio.

3. Materiais e Métodos

Neste trabalho, foram estudados dois meios de cultura, o meio *Aleksandrov* (Hu et al., 2006) e o meio Bushnell-Haas (Bushnell e Haas, 1941), e quatro bactérias para os ensaios de biossolubilização de potássio. As bactérias investigadas foram *Burkholderia* sp. e *Paenibacillus* sp. que foram previamente isoladas por Cara e colaboradores (2015) a partir do solo rizosférico de girassol. *Caballeronia glathei* (DSM 50014) e *Paraburkholderia caribensis* (MWAP64) foram adquiridas de bancos de cepas, Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH (DSMZ) e do Centro de Recursos Biológicos Johanna Döbereiner (CRB-JD)-Embrapa Agrobiologia, respectivamente.

O verdete foi utilizado como pó de rocha e única fonte de potássio nos meios na concentração de 2,0% (m/v). A rocha, contendo 6,5% de K₂O em sua composição, foi moída em moinho de barras e peneirada para obter granulometria de 0,149 mm.

Os experimentos foram conduzidos em frascos *Erlenmeyer* de 250 mL contendo 100 mL de cada meio de cultura em pH 7,0. O inoculo foi padronizado a 10% (v/v) (aproximadamente 10⁴ UFC/mL) para cada microrganismo após a realização das curvas de crescimento nos dois meios de cultura por 24 h. Os frascos foram agitados durante 15 dias a 30°C a 150 rpm. Todas as condições (bióticas e abióticas) foram realizadas em triplicata.

Também foi investigada a formação de uma cultura mista misturando 10% (v/v) (aproximadamente 10⁴ UFC/mL) de cada microrganismo selecionado durante os experimentos anteriores. As condições foram realizadas conforme descrito acima.

Após o término do processo, as amostras foram centrifugadas a 4000 g por 20 min e 4°C a fim de separar as células bacterianas e o pó de rocha do sobrenadante. No sobrenadante foi medido o pH final da amostra e, posteriormente, adicionou-se peróxido de hidrogênio (6% v/v) (Liu et al., 2006), seguido de autoclavação a 121°C e 1 atm por 20 min para decomposição do polímero extracelular e liberação do potássio retido em sua estrutura. Em seguida, esse material foi filtrado em membrana de éster de celulose (0,22 µm) e acidificada com ácido nítrico até pH 2,0 para análise da concentração de K por espectrometria de absorção atômica.

4. Resultados e Discussão

Os resultados de solubilização de potássio estão apresentados no Gráfico 1. Observou-se que a liberação de potássio da matriz da rocha do verdete já foi possível apenas pela presença de componentes dos meios de

cultura (ensaios controle), com $5,62 \pm 0,29$ mg/L de K no meio Bushnell-Haas e $4,29 \pm 0,02$ mg/L no meio Aleksandrov. Nos ensaios bióticos, *Burkholderia* sp. proporcionou a maior liberação de K da rocha independentemente do meio de cultura. No meio Aleksandrov a solubilização foi de $7,35 \pm 0,64$ mg/L de K enquanto no meio Bushnell-Haas foi de $6,5 \pm 0,57$ mg/L de K em 15 dias de processo. A atividade microbiana elevou a extração de potássio em 71,4% e 51,7% quando comparado aos controles, resultando em uma diferença de aproximadamente 20% entre os meios.

Também foi observada solubilização de potássio por *Paenibacillus* sp. em meio Aleksandrov, atingindo $6,59 \pm 0,59$ mg/L de K, correspondendo a um aumento de 53,7% acima do controle. Em contraste, no meio Bushnell-Haas, a cepa não apresentou extração quando comparado ao ensaio de controle. O mesmo ocorreu para os ensaios com *P. caribensis* que, diferentemente dos ensaios em Aleksandrov, o meio Bushnell-Haas apresentou um leve aumento na liberação de K ($6,11 \pm 0,61$ mg/L). Para *C. glathei*, nenhuma condição permitiu a extração de K do verdete.

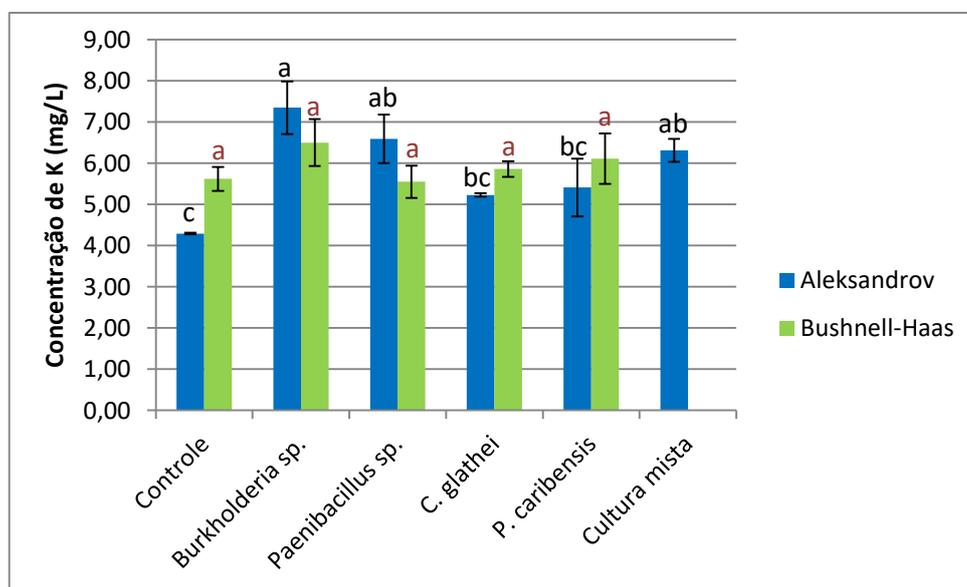


Gráfico 1: Concentração de potássio liberado do verdete após 15 dias de tratamento biológico e seu controle.

As barras de erro indicam o desvio padrão das médias ($n = 3$). As letras abc iguais indicam que, ao nível de significância de 5% (Teste de Tukey), não há diferença entre as médias. As letras em preto estão relacionadas aos resultados do meio Aleksandrov, enquanto as letras em vermelho ao meio Bushnell-Haas.

Embora tenha sido possível observar crescimento e desenvolvimento dos microrganismos no meio Bushnell-Haas, todos os resultados encontrados não foram considerados estatisticamente diferentes ($p < 0,05$) do controle. Portanto, todas essas condições foram desconsideradas para experimentos futuros. No entanto, no meio Aleksandrov, os ensaios com *Burkholderia* sp. e *Paenibacillus* sp. foram considerados estatisticamente diferentes do controle pelo teste de Tukey. Por esse motivo, essas duas condições foram selecionadas para a formação de uma cultura mista a fim de observar uma possível ação sinérgica entre as culturas.

O experimento com cultura mista (*Burkholderia* sp. + *Paenibacillus* sp.) permitiu a extração de $6,31 \pm 0,28$ mg/L de K da rocha de verdete. Foi 22,1% maior que o controle e também estatisticamente diferente dele ($p < 0,05$). Embora os resultados tenham mostrado a remoção de K da rocha, esta foi inferior à demonstrada pelo uso da cultura pura *Burkholderia* sp. e semelhante ao observado pela cultura pura *Paenibacillus* sp. Uma explicação ao ocorrido pode se ater a fato de que comunidades microbianas podem competir entre elas para obter recursos espaciais e nutricionais, e alguns microrganismos podem superar e deslocar outro (Hibbing et al., 2010; Ghoul e Mitri, 2016). Assim, nesse experimento, uma competição entre as cepas pode ter ocorrido, levando a um resultado pior do que os ensaios realizados separadamente. Como resultado, *Burkholderia* sp. em meio Aleksandrov foi considerada a melhor condição do processo de biolixiviação da rocha verdete.

Em relação aos valores de pH finais dos meios, nos experimentos com meio Aleksandrov o pH diminuiu para ~3,0 para *Burkholderia* sp., *Paenibacillus* sp. e cultura mista, enquanto nos outros ensaios os valores de pH foram semelhantes ao controle (pH 6,3). Por outro lado, pH ácido foi detectado em todas as experiências realizadas no meio Bushnell-Haas, incluindo os ensaios controle (pH 4,5). Em particular, *Burkholderia* sp. e *P. caribensis* apresentaram pH >4,0, indicativo de atividade microbiana. A queda do valor do pH no meio em função da produção de ácidos orgânicos pelos microrganismos parece ser a principal via relacionada à solubilização de rochas (Meena et al., 2016).

Silva e colaboradores (2012) investigaram a liberação de K da rocha de verdete por três diferentes extratores químicos: ácido cítrico (0,1 mol/L), ácido oxálico (0,1 mol/L) e solução de Mehlich-1 (HCl 0,05 mol/L + H₂SO₄ 0,0125 mol/L). As extrações foram realizadas em 10 diferentes tempos com 10 etapas sequenciais de lixiviação em frascos agitados. A extração máxima após 77 dias de experimento foi de 10,7% da quantidade total de K₂O na rocha usando ácido oxálico como extrator. O ácido cítrico e a solução de Mehlich-1 extraíram 2,4 e 3,0% do teor total de K, respectivamente. Considerando a quantidade total de tempo e a quantidade de soluções ácidas gastas (após 10 ciclos de ataque ácido), nossos resultados podem ser promissores se levarmos em conta que atingimos ~0,7% de extração de K em um sistema biológico sem adição de ácido químico e apenas uma corrida (15 dias) de processo de lixiviação.

5. Conclusão

Os resultados obtidos no presente estudo demonstram o potencial de solubilização do potássio da rocha verdete por processo biológico. *Burkholderia* sp. e *Paenibacillus* sp. foram capazes de liberar potássio da rocha, aumentando sua liberação em até 71,4% e 51,7% em 15 dias. A formação da cultura mista permitiu uma extração 22,1% maior que o controle. O meio Aleksandrov mostrou ser a melhor condição para desenvolvimento das culturas. A ação microbiana levou a queda do valor de pH do meio de cultivo para pH ácido, sendo indicativo da produção de ácidos orgânicos. A produção de ácidos pode estar diretamente relacionada à extração do elemento.

6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida ao Programa de Capacitação Institucional do CETEM; à COPM pela doação da amostra de verdete e à equipe do Setor de Análise Mineral (SEAMI/CETEM) pelas análises químicas realizadas.

7. Referências Bibliográficas

- ALECRIM, J.D. **Recursos minerais do Estado de Minas Gerais**. Belo Horizonte: METAMIG, 1982. 299p.
- ANDA. Associação Nacional para Difusão de Adubos. **Investimentos no Brasil**. 2011. Disponível em: www.anda.org.br/multimedia/investimentos.pdf. Acessado em: Julho de 2018.
- Bushnell LD, Haas HF The Utilization of Certain Hydrocarbons by Microorganisms. **Journal of Bacteriology**, v. 41, p. 653-673, 1941.
- CARA, D.V.C.; RIZZO, A.C.L.; CUNHA, C.D. da; ROCHA, D.L. da; LEONEL, R.S.; SÉRVULO, E.F.C. Isolation of bacterial cultures from *Helianthus Annuus* L. rhizosphere and assessment of bioweathering of Verdete (Glauconitic Sandstone). **International Journal of Engineering & Techonolgy**, v. 15, p. 11-18, 2015.
- CHEN, J.; LÜ, S.; ZHANG, Z.; ZHAO, X.; LI, X.; NING, P.; LIU, M. Environmentally friendly fertilizers: A review of materials used and their effects on the environment. **Science of the Total Environment**, v. 613-614, p. 829-839, 2018.
- ETESAMI, H.; EMAMI, S.; ALIKHANI, H.A. Potassium solubilizing bacteria (KSB): Mechanisms, promotion of plant growth, and future prospects - A review. **Journal of soil science and plant nutrition**, v. 17, p. 897-911, 2017.
- GHOUL M, MITRI S. The Ecology and Evolution of Microbial Competition. **Trends in Microbiology**, v. 24, p. 833-845, 2016.
- GLOBALFERT. **Principais origens de importação de Cloreto de Potássio no Brasil em 2017**. Boletim Informativo do GlobalFert, 2018. Disponível em: <https://globalfert.com.br/boletins-gf/18>. Acessado em: Agosto de 2018.
- HIBBING ME, FUQUA C, PARSEK MR, PETERSON SB Bacterial competition: surviving and thriving in the microbial jungle. **Nature Reviews Microbiology**, v. 8, p. 15-25, 2010.
- HU, X.; CHEN, J.; GUO, J. Two phosphate- and potassium-solubilizing bacteria isolated from Tianmu Mountain, Zhejiang, China. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 22, p. 983-990, 2006.
- LIU, W.; XU, X.; WU, X.; YANG, Q.; LUO, Y.; CHRISTIE, P. Decomposition of silicate minerals by *Bacillus mucilaginosus* in liquid culture. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 28, p. 133-140, 2006.
- MARTINELLI, L.A.; NAYLOR, R.; VITOUSEK, P.M.; MOUTINHO, P. Agriculture in Brazil: Impacts, costs, and opportunities for a sustainable future. **Current Opinion in Environmental Sustainability**, v. 2, p. 431-438, 2010.

- MEENA, V.S.; BAHADUR, I.; MAURYA, B.R.; KUMAR, A.; MEENA, R.K.; MEENA, S.K.; VERMA, J.P. Potassium-solubilizing microorganism in evergreen agriculture: An Overview. In: Meena, V.S. et al. (Eds) **Potassium Solubilizing Microorganisms for Sustainable Agriculture**. New-Delhi, Springer, 2016. p. 1-20.
- SANTOS, W.O.; MATTIELLO, E.M.; COSTA, L.M. da; ABRAHÃO, W.A.P. Characterization of verdete rock as a potential source of potassium. **Revista Ceres**, v. 62, p. 392-400, 2015.
- SANTOS, W.O.; MATTIELLO, E.M.; PACHECO, A.A.; VERGUTZ, L.; SOUZA-FILHO, L.F. da; ABDALA, D.B. Thermal treatment of a potassium-rich metamorphic rock in formation of soluble K forms. **International Journal of Mineral Processing**, v. 159, p. 16-21, 2017.
- SILVA, A.A.S. da; MEDEIROS, M.E.; SAMPAIO, J.A.; GARRIDO, F.M.S. Caracterização do verdete de Cedro do Abaeté para o desenvolvimento de um material com liberação controlada de potássio. **Holos**, v. 5, p. 42, 2012.
- UROZ, S; CALVARUSO, C.; TURPAULT, M.P. FREY-KLETT, P. Mineral weathering by bacteria: ecology, actors and mechanisms. **Trends in Microbiology**, v. 17, p. 378-387, 2009.
- WITHERS, P.J.A.; RODRIGUES, M.; SOLTANGHEISI, A.; CARVALHO, T.S. de; GUILHERME, L.R.G.; BENITES, V.M.; GATIBONI, L.C.; SOUSA, D.M.G. de; NUNES, R.S.; ROSOLEM, C.A.; ANDREOTE, F.D.; OLIVEIRA, A.; COUTINHO, E.L.M.; PAVINATO, P.S. Transitions to sustainable management of phosphorus in Brazilian agriculture. **Scientific Reports**, v. 8, p. 1-13, 2018.
- YU, Y.; SHENG, X.; HE, L.; HUANG, Z. Linkage between culturable mineral-weathering bacteria and their weathering effectiveness along a soil profile. **Geomicrobiology Journal**, v. 33, p. 10-19, 2014.
- ZÖRB, C.; SENBAYRAM, M.; PEITER, E. Potassium in agriculture - Status and perspectives. **Journal of Plant Physiology**, v. 171, p. 656-669, 2013.

Estudos de separação de terras-raras por bissorção de La e Sm

Studies of rare earth separation by La and Sm biosorption

Nice de Vasconcelos Coimbra
Bolsista PCI, Eng. Químico, M.Sc.

Ellen Cristine Giese
Supervisora, Química, D. Sc.

Resumo

O desenvolvimento de rotas químicas para a recuperação e separação dos elementos de terras-raras (ETR) é vista como uma ação prioritária e estratégica por diversos países demandantes destes elementos. Em alternativa aos processos clássicos o processo de biossorção vem sendo avaliado em nosso laboratório. O presente trabalho buscou avaliar e enquadrar os dados de equilíbrio de solução em modelos de isotermas de *Langmuir*, *Freundlich*, *DRK* e *Temkin*. A partir dos resultados de biossorção dos elementos lantânio e samário pela bactéria *Bacillus subtilis* imobilizada em gel de alginato de cálcio e pelo alginato de cálcio observou-se que a adsorção de ETR foi preferencial pela biomassa imobilizada e seguiu a ordem Sm(III)>La(III). Dentre os modelos de isotermas estudados, o modelo de *Langmuir* apresentou melhores resultados matemáticos do que os demais modelos de *Freundlich*, *DRK* e *Temkin*.

Palavras chave: *Bacillus subtilis*, biossorção, terras raras, isotermas e imobilização.

Abstract

The development of chemical routes for the recovery and separation of rare earth elements (REE) is seen as a priority and strategic action by several countries demanding these elements. As an alternative to the classical processes, the biosorption process has been evaluated in our laboratory. The present work sought to evaluate and fit the solution equilibrium data in isothermal models of Langmuir, Freundlich, DRK, and Temkin. From the results of biosorption of lanthanum and samarium elements by *Bacillus subtilis* immobilized on calcium alginate gel and calcium alginate, it was observed that the adsorption of ETR was preferential for the immobilized biomass and followed the order Sm (III) > La (III). Among the studied isotherms models, the Langmuir model presented better mathematical results than the other Freundlich, DRK and Temkin models.

Key words: *Bacillus subtilis*, biosorption, rare earth, isotherms, and immobilization.

1. Introdução

Terras raras são representadas pelos elementos da tabela periódica conhecidos como lantanídeos O ítrio e o escândio estão incluídos nesse grupo devido às semelhantes propriedades químicas e toxicológicas e também devido ao fato de serem encontrados nos mesmos depósitos de minérios (Oliveira et al., 2012).

Os elementos de terras-raras (ETRs) apresentam propriedades magnéticas e espectroscópicas peculiares, possuindo uma ampla aplicação. Podem ser utilizados para obtenção de ímãs, lasers, catalisadores automotivos, fibra ótica, supercondutores e dispositivos eletroeletrônicos, atraindo o interesse da indústria de tecnologia.

Em alternativa aos métodos hidrometalúrgicos clássicos que envolvem processos como a lixiviação e a extração por solventes, a biossorção tem sido descrita na literatura científica como um processo de troca iônica potencial para a recuperação de ETR. A biossorção consiste num processo de adsorção que se refere à ligação passiva de íons metálicos por biomassa viva ou morta, a qual vem sendo aplicada principalmente em alta escala em processos de tratamento de efluentes (Andrèset. al., 2000; Giese et al., 2016).

A tecnologia de imobilização de células microbianas em géis de alginato tem sido a mais utilizada em processos fermentativos envolvendo bactérias, leveduras e mais raramente, fungos. O uso destes organismos imobilizados permite um aumento da produtividade devido à elevada concentração de células.(Freemam; Lilly, 1998). Pesquisas recentes têm descrito o uso de micro-organismos imobilizados em gel de alginato de cálcio para estudos de biossorção e separação de ETRs com sucesso (Coimbra et al., 2017).

Este trabalho comparou a biossorção das bactérias *B. subtilis* imobilizadas em alginato de cálcio com a biossorção somente em alginato de cálcio e enquadrou os dados de equilíbrio em modelos de isotermas de adsorção.

2. Objetivos

No presente trabalho buscou-se avaliar os dados do estudo de equilíbrio da biossorção dos ETRs, La (III) e Sm(III) pela biomassa *Bacillus subtilis* imobilizada em gel de alginato de cálcio e somente em alginato de cálcio, em regime de batelada, através do ajuste aos modelos de isotermas de adsorção de *Langmuir*, *Freundlich*, *Dubinín-Radushkevich (DRK)* e *Temkin*.

3. Material e Métodos

A obtenção dos *pellets* imobilizados da biomassa de *B. subtilis* foi realizada de acordo com o procedimento previamente descrito por Coimbra et al. (2017). Os experimentos de biossorção em batelada foram realizados a partir de soluções sintéticas de óxidos de lantânio e samário, em sistemas mono-elementares de La(III) ou Sm(III); ou em sistemas bi-elementares contendo La(III) + Sm(III), nas seguintes concentrações iniciais: 15; 30;

50; 75; 100; 150; 200; 300; 400 e 500 mg/L. Nos ensaios de biossorção, cada frasco de Erlenmeyer contendo células imobilizadas recebeu 20 mL de solução de ETR. Em seguida os frascos foram submetidos à agitação constante por 1h a 150 rpm e 30°C. A concentração final de ETR em solução foi determinada por ICP-OES.

4. Resultados e Discussão

A adsorção de diferentes concentrações dos lantanídeos sobre a biomassa foi estudada para La(III) e Sm(III) na faixa de 15 a 500 mg/L, em sistemas mono- e bi-elementares, mantendo todas as outras variáveis constantes. De acordo com os resultados mostrados nas Figuras 1 e 2, onde a Figura 1 apresenta a biossorção em células de *B. subtilis* imobilizadas em alginato de cálcio e a Figura 2 mostra a biossorção dos elementos somente em alginato de cálcio. A sorção dos metais aumenta com a concentração dos mesmos em solução aquosa. Estes resultados indicam que sítios energeticamente menos favoráveis se envolvem quando a concentração de metal em solução aumenta.

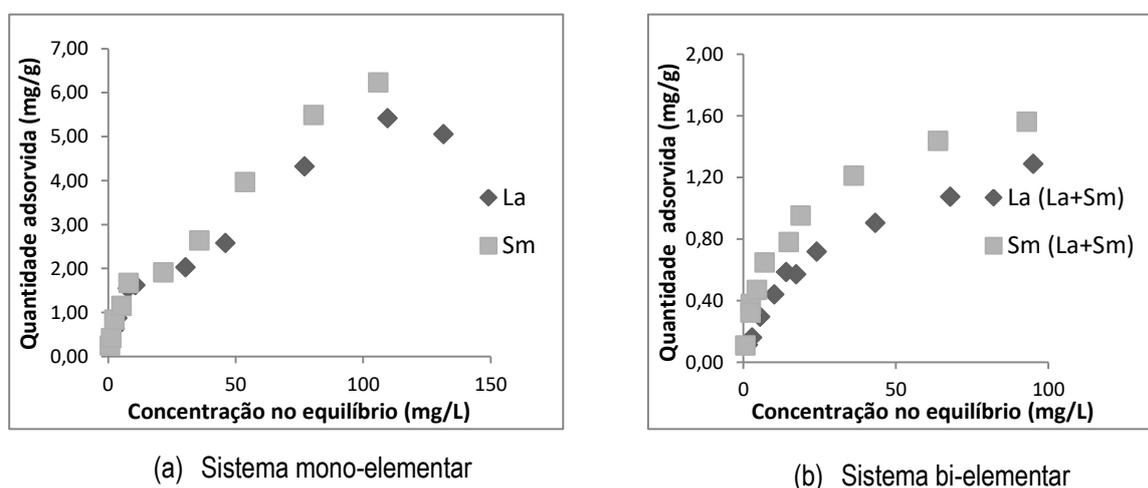


Figura 1. Capacidade de adsorção das espécies La(III) e Sm(III) em biomassa de *B. subtilis* imobilizada.

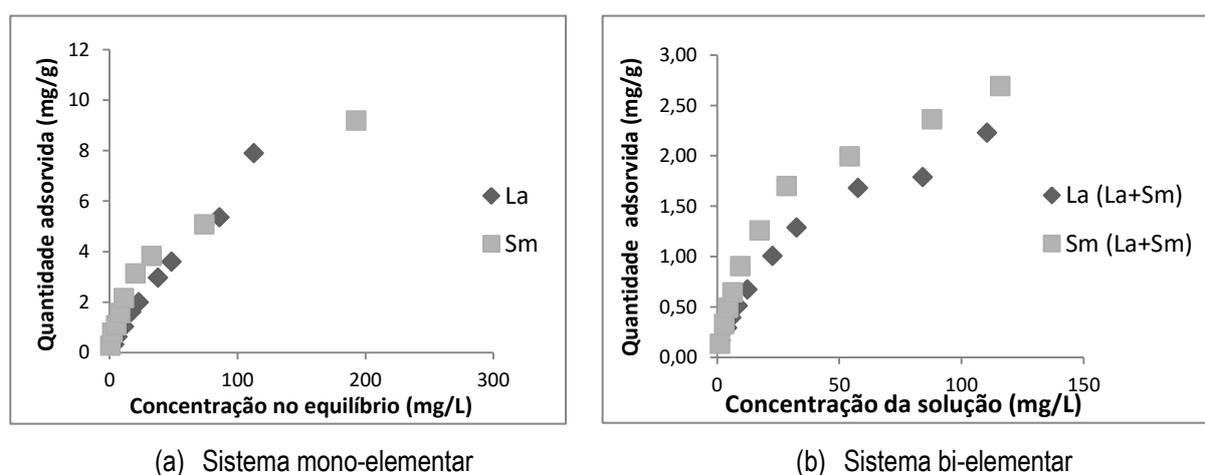


Figura 2. Capacidade de adsorção das espécies La(III) e Sm(III) em Alginato de cálcio.

O Sm(III) se apresenta preferencial a adsorção tanto quando analisado isoladamente quanto conjuntamente, em ambos os casos. Embora, o alginato de cálcio seja um polissacarídeo bioativo que por si só tem capacidades

biossorbitivas, a adsorção dos elementos é mais favorável nas bactérias imobilizadas no alginato do que somente no alginato de cálcio, caracterizando assim uma maior afinidade entre o metal e a biomassa.

A isoterma de *Langmuir* (Langmuir, 1918) é utilizada para uma sorção em monocamada na superfície da partícula, a qual contém um determinado número de sítios livres para realizar a biossorção, e pode ser expressa pela equação linearizada (1).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 K_L C_e} \quad (1)$$

Onde, C_e corresponde à concentração do adsorbato no equilíbrio (mg/L); q_e à quantidade adsorvida por grama do adsorvente (mg/g); Q_0 é a capacidade máxima de cobertura da monocamada (mg/g) e K_L é a constante de *Langmuir* da capacidade de adsorção teórica na monocamada (L/g).

Esse modelo de isoterma se adaptou adequadamente aos pontos experimentais tanto para as espécies tratadas isoladamente quanto conjuntamente, em ambos os casos, tanto das bactérias imobilizadas como somente em alginato de cálcio, pois apresentaram valores para os coeficientes de correlação (R^2) entre 0,98 e 0,99.

Um indicativo para adsorção favorável no modelo de *Langmuir* é quando o valor de R_L (fator de separação) está entre 0 e 1. Conforme as Tabelas 1 e 2, os valores de R_L estão entre 0 e 1 indicando adsorção favorável, isto é, o adsorbato prefere a fase sólida à líquida. A equação (2) mostra o cálculo do valor de R_L .

$$R_L = 1/(1 + K_L C_0) \quad (2)$$

C_0 = concentração inicial (mg/L).

Tabela 1 – Constantes das Isotermas de *Langmuir*, *Freundlich*, *DKRe Temkin* para La(III) e Sm(III) biossorvidos nas células *B. subtilis* imobilizadas em alginato de cálcio.

Isotermas	Parâmetros	La	Sm	La (La+Sm)	Sm (La+Sm)
Langmuir	Q_0 (mg/g)	3,62	4,22	1,12	1,66
	K_L (L/g)	0,091	0,087	0,10	0,10
	R^2	0,98	0,99	0,98	0,99
	R_L	0,026	0,025	0,082	0,056
Freundlich	K	2,51	2,62	10,21	5,16
	n	1,87	1,69	1,68	1,97
	R^2	0,97	0,97	0,97	0,94
DRK	q_s	2,52	2,56	1,50	1,17
	k	1,00E-06	6,00E-07	1,00E-06	5,00E-07
	E	1,00E+03	1,29E+03	1,00E+03	1,41E+03
	R^2	0,61	0,70	0,69	0,73
Temkim	B	1,05	1,09	0,29	0,31
	A_T	1,60	1,18	1,68	1,27
	b_T	2367,03	2277,18	8711,58	7963,91
	R^2	0,88	0,84	0,95	0,97

A isoterma de *Freundlich* (Freundlich, 1906) está baseada na sorção de superfícies heterogêneas, e é dada pela equação linearizada (3).

$$\log q_e = \log K + \log C_e \quad (3)$$

Onde, q_e é quantidade adsorvida por grama do adsorvente (mg/g); C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L) e K e n são constantes de *Freundlich* relacionadas a capacidade de adsorção ($\text{mg}^{1-(1/n)} (\text{g}^{-1}) \text{L}^{1/n}$) e a intensidade de adsorção, respectivamente.

Tabela 2. Constantes das Isotermas de *Langmuir*, *Freundlich*, *DRK* e *Temkin* para La(III) e Sm(III) adsorvidos em alginato de cálcio.

Isotermas	Parâmetros	La	Sm	La (La+Sm)	Sm(La+Sm)
Langmuir	$Q_0(\text{mg/g})$	333,33	5,35	1,55	4,57
	$K_L (\text{L/g})$	0,00025	0,064	0,070	0,024
	R^2	0,99	0,99	0,97	0,99
	R_L	0,896	0,037	0,072	0,169
Freundlich	K	8,86	2,25	7,64	5,85
	n	1,12	1,79	1,61	1,59
	R^2	0,99	0,95	0,99	0,95
DRK	q_s	3,54	2,97	1,00	0,27
	k	9,00E-06	7,00E-07	1,00E-06	1,00E-06
	E	3,33E+02	1,20E+03	1,00E+03	1,00E+03
	R^2	0,67	0,65	0,55	0,69
Temkin	B	2,34	1,20	0,50	0,59
	A_T	6,31	1,34	2,23	1,69
	b_T	1060,33	2058,98	4974,05	4199,99
	R^2	0,86	0,96	0,94	0,97

Para a isoterma de *Freundlich* valores de n na faixa $1 < n < 10$, parâmetro similar ao R_L anterior, de acordo com os valores apresentados na Tabela 1 (1,68-1,97) e na Tabela 2 (1,12-1,79) indicam que a adsorção é favorável. Vale ressaltar, que os valores de R^2 para o La(III), tanto analisado isoladamente quanto conjuntamente, em alginato de cálcio, indicam que modelo de isoterma de *Freundlich* é mais adequado, pois seus valores são de 0,99, o que sugere adsorção em superfície heterogênea e em multicamadas, como a equação aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, estes podem apresentar diferentes energias adsorptivas, o que pode justificar a melhor interação dos sítios ativos pelo La(III) e não pelo Sm(III). Para os demais casos o modelo se apresenta menos adequado.

A isoterma de *Dubinin-Radushkevich*, em geral, é utilizada na descrição de mecanismos de adsorção, considerando-se distribuição gaussiana da energia e superfícies heterogêneas (Dabrowski, 2001). A equação na sua forma linearizada é dada pela equação (4):

$$\ln q_e = \ln q_s - k\varepsilon^2 \quad (4)$$

Onde, ϵ é o potencial de Polanyi; q_e é capacidade de adsorção no equilíbrio (mol/g); q_s é a capacidade máxima de adsorção teórica para a formação de uma monocamada (mol/g) e k constante associada à energia de adsorção.

O k presente na equação (4) está associado à energia média de adsorção E (kJ/mol), equação (5). O valor de k conforme a Tabela 1 e Tabela 2 indicam que a natureza da adsorção é física, pois para todos os casos dos elementos analisados, tanto pelas bactérias imobilizadas em gel de alginato quanto em alginato, seus valores, (0,33 – 1,41 kJ/mol), encontram-se abaixo de 8,0 kJ/mol.

$$E = \frac{1}{\sqrt{k}} \quad (5)$$

A isoterma de *Temkin* leva em consideração dois parâmetros: as interações adsorvente-adsorvato e a distribuição uniforme de energias de ligação. Independente das concentrações das soluções o modelo assume que o calor de adsorção das moléculas na camada tende a decrescer de forma linear – e não logarítmica – com o aumento da cobertura do adsorvente (Temkin; Pyzhev, 1940). A isoterma é representada pelas seguintes equações:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A_T + \frac{RT}{b} \ln C_E \quad (6)$$

$$B = \frac{RT}{b} \quad (7)$$

Onde, q_e é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio (mg/g); C_e é a concentração do adsorvato em solução, no equilíbrio (mg/L); R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol/K); T é a temperatura a 298K; A_T e b são constantes da isoterma de Temkin; B é a constante de Temkin em relação ao calor de sorção.

Segundo, Febrianto (2009), em geral, esse modelo não descreve bem equilíbrios de adsorção de íons metálicos por biossorventes. Isto pode ser observado pelos valores de R^2 (Tabela 1 e 2), para todos os casos, tanto para as espécies tratadas isoladamente quanto conjuntamente, no alginato de cálcio e nas bactérias imobilizadas com alginato de cálcio, os valores de R^2 estão abaixo de 0,97, logo não se ajustam adequadamente à forma linear.

5. Conclusão

O estudo demonstrou a comparação da aplicação do alginato de cálcio e da bactéria *B. subtilis* suportada em alginato de cálcio como adsorventes de íons La(III) e Sm(III) em soluções aquosas. A preferência de adsorção das espécies bi e mono elementares, tanto em alginato de cálcio quanto pelo biossorvente imobilizado segue a ordem Sm(III) > La(III). De acordo com os estudos de biossorção, a imobilização da biomassa bacteriana aumentou a capacidade de sorção dos elementos La(III) e Sm(III) frente ao uso do alginato de cálcio puro. Dos modelos de isotermas estudados, para a biossorção pela biomassa da bactéria *B. subtilis* imobilizada em alginato de cálcio, *Langmuir* apresentou a melhor adequação matemática, o que provavelmente sugere adsorção

em monocamada e cada sítio ativo comporta apenas uma molécula adsorvida. Para o caso da adsorção em alginato de cálcio, o La(III) apresentou melhor adequação matemática ao modelo de Freundlich, o que sugere adsorção em superfície heterogênea e em multicamadas. A espontaneidade da adsorção também foi determinada pelos parâmetros de equilíbrio R_L e n para respectivamente os modelos de *Langmuir* e *Freundlich*. Nos dois casos os valores determinados não indicam grande espontaneidade no processo de adsorção pela biomassa e nem pelo alginato de cálcio. De acordo com a isoterma de *Dubinín-Radushkevich* o mecanismo de adsorção física é consistente. A isoterma de Temkin não se ajustou a forma linear, logo a energia de ligação dos sítios ativos não ocorre de forma uniforme.

6. Agradecimentos

À FAPERJ e CNPq pelo apoio financeiro. N. Coimbra agradece ao programa PCI/CNPq/CETEM, pelas bolsas concedidas.

7. Referências Bibliográficas

- ANDRÈS Y, THOUAND G, BOUALAM M, MERGEAY M. Factors influencing the biosorption of gadolinium by micro-organisms and its mobilization from sand. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, v. 54, p. 262-67, 2000.
- COIMBRA N, NASCIMENTO, M, GIESE, EC. Avaliação do uso de biomassa bacteriana imobilizada na biossorção de terras-raras leves e médias. *HOLOS*, v. 6, p. 136-146, 2017.
- DABROWSKI A. Adsorption-from theory to practice. *Adv. Coll. Inter. Sci.*, v. 93, p. 135-224, 2001.
- GIESE EC, MAGALHÃES DP, EGLER SC. Biossorção de elementos de terras-raras. *Série Tecnologia Ambiental. Rio de Janeiro, CETEM/MCTI*. 2016.
- FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metal using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 616-645, 2009.
- FREUNDLICH, H. Adsorption in solutions. *Phys. Chem.*, v. 57, p. 384-410, 1906.
- FREEMAN, A.; LILLY, M.D. Effect of processing parameters on the feasibility and operational stability of immobilized viable microbial cells. *Enz. Microbial Technol.*, v. 23, n. 5, p. 335-345, 1998.
- LANGMUIR I. Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 40, p. 1361-1403, 1918.
- OLIVEIRA RC, GUIBALE, GARCIA JR. O. Biosorption, and, desorption of lanthanum (III) and neodymium (III) in fixed-bed columns with *Sargassum* sp.: Perspectives for separation of rare earth metals. *Biotechnol. Progress*, v. 28, n.3, p. 715-722, 2012.
- TEMKIN MI, PYZHEV V. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Phys.Chim.*, v. 12., p. 327-356, 1940.

O desenvolvimento sustentável e a governança do setor minerometalúrgico

Sustainable development and governance of de mining and metallurgical sector

Gilse Barbosa Guedes

Bolsista PCI

Francisco Rego Chaves Fernandes

Supervisor, Pesquisador Sênior, D. Sc.

Resumo

O artigo analisa a composição das 13 carteiras anuais do Índice de Sustentabilidade Empresarial (ISE) da B3 – antiga BM&FBOVESPA, com foco no setor mineral. Lançado no Brasil em 2005, o ISE é um fundo de investimento social da área Investimento Sustentável e Responsável (ISR), que é representada por outros índices em âmbito mundial, dentre eles o *Dow Jones Sustainability* (DJSI), criado em 1999, em Nova Iorque, o FTSE4Good, na Bolsa de Londres, que surgiu em 2001, e o JSE, em Joanesburgo, África do Sul, instituído em 2003.

Palavras chave: Índice de Sustentabilidade Empresarial - Investimento Sustentável e Responsável - desenvolvimento sustentável.

Abstract

The article analyzes the composition of the 13 annual portfolios of the Business Sustainability Index (ISE) of B3, focusing on the mineral sector. Launched in Brazil in 2005, ISE is a social investment fund of the Sustainable and Responsible Investment (ISR) area, which is represented by other indexes worldwide, among them the Dow Jones Sustainability (DJSI), created in 1999 in Nova York, FTSE4Good, on the London Stock Exchange, which emerged in 2001, and the JSE in Johannesburg, South Africa, set up in 2003.

Key words: Sustentabilidade Enterprise Index - Sustainable and Responsible Investment - Sustainable Development.

1. Introdução

No início do século XXI, surgiu no campo das finanças o discurso do Investimento Socialmente Responsável (ISR) (SARTORE, 2011). Os fundos ISR são produtos oferecidos pelas instituições financeiras diante do interesse dos investidores em aplicar em ações de empresas com práticas de responsabilidade socioambiental. Nestes fundos, que são uma interface entre o espaço das finanças e o

do desenvolvimento sustentável, estão presentes, portanto, os critérios socioambientais no processo de seleção dos títulos de empresas que vão compor as carteiras.

O ISE é o quarto índice de ações ISR a ser criado em âmbito mundial e o primeiro da América Latina. O *Dow Jones Sustainability Index* (DJSI), foi o primeiro índice ISR a ser lançado, o segundo foi o FTSE4Good na Bolsa de Londres, em 2001 e o terceiro, o JSE, em Joanesburgo, em 2003 (MACEDO *et al.*, 2012; MARCONDES; BACARJI, 2010; SARTORE, 2011).

O desenho metodológico do ISE é do Centro de Estudos em Sustentabilidade (GVCes) da Escola de Administração de Empresas de São Paulo da Fundação Getúlio Vargas (FGV-EAESP). A metodologia baseia-se em um questionário para avaliar o desempenho das empresas não apenas nas tradicionais dimensões ambiental, social e econômico-financeira, conhecidas como TBL (*triple bottomline*), mas em outras quatro dimensões: Geral, Natureza do Produto, Governança Corporativa e Mudanças Climáticas. Cada dimensão é subdividida em critérios que, por sua vez, são subdivididos em indicadores (BM&FBOVESPA, 2015).

Conforme a metodologia aplicada, os questionários são formados de perguntas objetivas e são respondidas de forma voluntária pelas empresas. As companhias também precisam apresentar documentos com o objetivo de comprovar, de forma amostral, o que foi respondido.

2. Objetivos

O objetivo do presente artigo é analisar a composição das 13 carteiras anuais do Índice de Sustentabilidade Empresarial da B3, tendo como foco o setor mineral. Sem a pretensão de esgotar as várias possibilidades de estudo do tema, considera-se que o trabalho contribuiu para o cumprimento de etapas do projeto intitulado **O desenvolvimento sustentável e a governança do setor minerometalúrgico** ao qual a autora está vinculada.

3. Material e Métodos

O caminho metodológico escolhido para produzir o presente artigo foi a análise de dados solicitados à B3 acerca da composição das carteiras, além do levantamento de informações do portal da bolsa de valores e de publicações sobre ISE no portal institucional do Centro de Estudos em Sustentabilidade (GVCes) da Escola de Administração de Empresas de São Paulo da Fundação Getúlio Vargas (FGV-EAESP). Também foi realizada uma pesquisa a fontes bibliográficas.

4. Resultados e Discussão

O ISE tem o objetivo de ser um indicador do desempenho médio das cotações de uma carteira teórica de ações de empresas de capital aberto listadas na B3 (MACEDO *et al.*, 2012; MARCONDES; BACARJI, 2010; SARTORE, 2011). O ISE é uma ferramenta para análise comparativa da performance de empresas

listadas na BM&FBOVESPA, podendo servir de referencial (*benchmark*) para os chamados investimentos sustentáveis.

As companhias com as 200 ações mais líquidas da Bolsa na virada de cada período da vigência de uma carteira são convidadas a participar do processo de escolha. Um conselho deliberativo (CISE) do ISE é encarregado de selecionar as empresas a partir de critérios em que é avaliado o comprometimento com a sustentabilidade corporativa cujas bases são a eficiência econômica, o equilíbrio ambiental, a justiça social e a governança corporativa (MACEDO *et al.*, 2012; MARCONDES; BACARJI, 2010; SARTORE, 2011).

Desde sua criação, o ISE já teve 13 carteiras. O ciclo de cada carteira, formada por no máximo 40 empresas, é anual e a vigência tem início na primeira segunda-feira de janeiro – ou dia subsequente em caso de não haver negociações na Bovespa na segunda - e encerra-se em janeiro do ano posterior, no dia anterior ao início do novo período da carteira. O índice é calculado em tempo real ao longo do pregão em tempo real pela B3 com base nos preços dos últimos negócios efetuados no mercado à vista (MACEDO *et al.*, 2012; MARCONDES; BACARJI, 2010; SARTORE, 2011).

Com base nos dados fornecidos pela B3, será apresentada a seguir a composição de cada carteira com o objetivo de identificar o setor mineral nas carteiras do ISE. As carteiras são subdivididas em nove grupos setoriais, conforme classificação da B3. No grupo **financeiro**, estão bancos e empresas de cartões de crédito. No grupo **utilidade pública**, estão as empresas de energia e as companhias de saneamento. Em **materiais básicos**, fazem parte as empresas do setor de metalurgia, celulose, indústria química, setor mineral e de petróleo.

No grupo **consumo cíclico**, figuram as lojas de departamento. Em **consumo não-cíclico**, estão as empresas de produtos cosméticos e de alimentação. No grupo **telecomunicações**, estão as operadoras de telefonia. No grupo **bens industrializados**, fazem parte as empresas do setor de construção de aviões e de maquinários em geral. Em **construção e transporte**, estão as empresas de transporte aéreo e concessionárias de rodovias. No grupo **saúde**, figuram as empresas do setor de saúde.

A primeira carteira - 2005/2006 – é formada por 28 empresas de sete grupos: **financeiro** - Bradesco, Banco do Brasil, Itaúbanco, Itaúsa e Unibanco; **utilidade pública** - Celesc, Cemig, Cesp, Copel, Copesul, CPFL Energia, Eletrobrás, Eletropaulo e Tractebel; **materiais básicos** - Aracruz, Belgo Mineira, Braskem, Suzano Papel e VCP; **consumo não-cíclico** - Natura e Perdigão; **bens industrializados** - Embraer, Iochpe-Maxion e WEG; **construção e transportes**: All America Latina, CCR Rodovias e GOL; e **saúde**: Dasa,

A segunda carteira - 2006/2007- é composta por 34 empresas de sete grupos: **financeiro** - Bradesco, Banco do Brasil, Itaúbanco, Itaúsa e Unibanco; **utilidade pública** - Celesc, Cemig, Coelce, Copel, CPFL Energia, Eletropaulo, EDP Brasil e Tractebel; **materiais básicos** - Acesita, Aracruz, Arcelor Brasil, Braskem, Gerdau, Matalúrgica Gerdau, Petrobras, Suzano Papel, Suzano Petroquímica, VCP e Ultrapar;

consumo não-cíclico - Natura e Perdigão; **bens industrializados** - Embraer e Iochpe-Maxion; **construção e transportes** - All América Latina, CCR Rodovias, GOL, Localiza e TAM; e **saúde** - Dasa.

A terceira carteira – 2007/2008 – tem 32 empresas de sete grupos: **financeiro** - Bradesco, Banco do Brasil e Itaúbanco; **utilidade pública** - AES Tietê, Cemig, Cesp, Coelce, Copel, CPFL Energia, Eletrobrás, Eletropaulo, EDP Brasil, Light S/A, Sabesp e Tractebel; **materiais básicos** - Acesita¹, Aracruz, Braskem, Gerdau, Metalúrgica Gerdau, Petrobras, Suzano Papel, Suzano Petroquímica e VCP; **consumo não-cíclico** - Natura, Perdigão e Sadia; **bens industrializados** - Embraer, Iochpe-Maxion e WEG; **construção e transportes** - CCR Rodovias; e **saúde** – Dasa.

A quarta carteira - 2008/2009 – conta com a participação de 30 empresas de sete grupos: **financeiro** - Banco do Brasil, Bradesco, Unibanco e Itaúbanco; **utilidade pública** - AES Tietê, Celesc, Cemig, Cesp, Coelce, CPFL Energia, Eletrobrás, Eletropaulo, EDP Brasil, Light S/A, Sabesp e Tractebel; **materiais básicos** – Braskem, Duratex, Gerdau, Metalúrgica Gerdau, Suzano Papel, VCP; **consumo não-cíclico** – Natura, Perdigão e Sadia; **bens industrializados** – Embraer; **telecomunicações** – Telemar e TIM Participações; e **saúde** – Dasa e Odontoprev.

A quinta carteira – 2009/2010 – é formada por 34 empresas de oito grupos: **financeiro** – Bradesco, Banco do Brasil, Itaúsa, Itaú-Unibanco, Redecard e SulAmérica; **utilidade pública** - AES Tietê, Cemig, Cesp, Coelce, Copel, CPFL Energia, Eletrobrás, Eletropaulo, EDP Brasil, Light S/A, Sabesp e Tractebel; **materiais básicos** – Braskem, Duratex e Usiminas; **consumo não-cíclico** - BRF Foods, Natura, Fibria, Gerdau, Metalúrgica Gerdau e Suzano Papel; **bens industrializados** – Embraer e Indústrias Romi; **telecomunicações** – Telemar, TIM Part. S/A e Vivo; **construção e transportes** – Even; e **saúde** – Dasa.

Na sexta carteira – 2010/2011, 38 empresas de oito grupos fazem parte: **financeiro** – BicBanco, Bradesco, Banco do Brasil, Itaúsa, Itaú-Unibanco, Redecard, Santander, SulAmérica e Ultrapar; **utilidade pública** - AES Tietê, Cemig, Cesp, Coelce, Copasa, Copel, CPFL Energia, Eletrobrás, Eletropaulo, EDP Brasil, Light S/A, Sabesp e Tractebel; **consumo cíclico** – Anhanguera; **materiais básicos** – Braskem, Duratex, Fibria, Gerdau, Metalúrgica Gerdau, Suzano Papel e Vale S/A; **consumo não-cíclico** - BRF S/A e Natura; **bens industrializados** – Embraer e Indústrias Romi; **telecomunicações** – Telemar, TIM Participações S/A e Vivo; e **construção e transportes** – Even.

A sétima carteira – 2011/2012 - conta com a participação de 38 empresas de oito grupos: **financeiro** - Banco do Brasil, BicBanco, Bradesco, Itaúsa, Itaú-Unibanco, Redecard, Santander, SulAmérica e Ultrapar; **utilidade pública** - AES Tietê, Cemig, Cesp, Copel, Coelce, Copasa, CPFL Energia, EDP Brasil, Eletrobrás, Eletropaulo, Light S/A, Sabesp e Tractebel; **consumo cíclico** – Anhanguera; **materiais básicos** – Duratex, Fibria, Gerdau, Metalúrgica Gerdau, Suzano Papel, Vale S/A e Braskem; **bens industrializados** – Embraer; **consumo não-cíclico** - BRF S/A e Natura; **telecomunicações** – Telemar e TIM Part. S/A; e **construção e transportes** – CCR, Ecorodovias e Even.

¹ A empresa, atualmente, é a Arcelor Mittal Inox Brasil

A oitava carteira – 2012/2013 – é formado por 37 companhias de sete grupos: **financeiro** - Banco do Brasil, BicBanco, Bradesco, Itaúsa, Itaú-Unibanco, Santander, SulAmérica, Ultrapar; **utilidade pública** - AES Tietê, Cemig, Cesp, Copel, Coelce, Copasa, CPFL Energia, EDP Brasil, Eletrobrás, Eletropaulo, Light S/A, Sabesp e Tractebel; **materiais básicos** – Braskem, Duratex, Fibria, Gerdau, Metalúrgica Gerdau, Suzano Papel e Vale S/A; **bens industrializados** – WEG; **consumo não-cíclico** - BRF S/A e Natura; **telecomunicações** – Telefônica, Telemar e TIM Participações S/A; e **construção e transportes** - CCR S/A, Ecorodovias e Even.

Na nona carteira – 2013/2014, fazem parte 40 empresas de oito grupos: **financeiro** - Banco do Brasil, BicBanco, Bradesco, Cielo, Itaú-Unibanco, Itaúsa, Santander e SulAmérica; **utilidade pública** - AES Tietê, Cemig, Cesp, Coelce, Copasa, Copel, CPFL Energia, EDP BR, Eletrobrás, Eletropaulo, Light S/A, Sabesp e Tractebel; **materiais básicos** – Braskem, Duratex, Fibria, Gerdau, Metalúrgica Gerdau, Klabin S/A, Suzano Papel e Vale S/A; **bens industrializados** – Embraer e WEG; **consumo cíclico** - BRF S/A e Natura; **Saúde** – Fleury; **telecomunicações** – Oi, Telefônica e TIM Participações S/A; e **construção e transportes** – Ecorodovias, Even e CCR S/A.

A décima carteira – 2014/2015 – é formada por 40 empresas de nove grupos: **financeiro** – Itaúsa, Cielo, Itaú-Unibanco, Santander, Banco do Brasil, SulAmérica, BicBanco e Bradesco; **utilidade pública** - AES Tietê, Cemig, Eletrobrás, Sabesp, Eletropaulo, Copel, CPFL Energia, Light S/A, Coelce, Tractebel, EDP Brasil; **consumo cíclico** - B2W Digital, Lojas Americanas e Lojas Renner; **materiais básicos** - Klabin S/A, Braskem, Duratex, Fibria, Gerdau, Metalúrgica Gerdau e Vale S/A; **bens industrializados** – Embraer e WEG; **construção e transportes** – JSL, Even, Ecorodovias e CCR S/A; **saúde** – Fleury; **consumo não-cíclico** - BRF S/A e Natura; e **telecomunicações** - Telefônica Brasil e TIM Participações S/A.

A décima primeira carteira – 2015/2016 - conta com 34 empresas de nove grupos: **financeiro** – Itaúsa, Cielo, Itaú-Unibanco, Santander, Banco do Brasil, SulAmérica e Bradesco; **utilidade pública** - AES Tietê, Cemig, Eletrobrás, Cesp, Eletropaulo, Copel, CPFL Energia, Light S/A, Engie Brasil Energia (ex-Tractebel Energia) e EDP Brasil; **consumo cíclico** - B2W Digital, Lojas Americanas e Lojas Renner; **materiais básicos** - Klabin S/A, Fibria, Braskem e Duratex; **bens industrializados** – Embraer e WEG; **construção e transporte** – Even, Ecorodovias e CCR S/A; **saúde** – Fleury; **consumo não-cíclico** – BRF S/A e Natura; e **telecomunicações** - Telefônica Brasil e TIM Participações S/A.

A décima segunda carteira – 2016/2017 – tem 34 empresas de nove grupos: **financeiro** - Banco do Brasil, Itaú-Unibanco, Santander, Bradesco, Cielo, Itaúsa e SulAmérica; **utilidade pública** - AES Tietê, Cemig, Celesc, CPFL Energia, Eletrobrás, Eletropaulo, EDP Brasil, Engie Brasil (ex-Tractebel), Light S/A e Copel; **consumo cíclico** - Lojas Americanas, Lojas Renner, MRV e B2W Digital; **materiais básicos** – Braskem, Duratex, Fibria e Klabin S/A; **bens industrializados** – Embraer e WEG; **construção e transportes** - CCR S/A e Ecorodovias; **saúde** – Fleury; **consumo não-cíclico** - BRF S/A e Natura; e **telecomunicações** - Telefônica Brasil e TIM Participações S/A.

A décima terceira carteira – 2017/2018 – é composta por 30 empresas de nove grupos: **financeiro** - Banco do Brasil, Bradesco, Itaú-Unibanco, Santander, Cielo e Itaúsa; **utilidade pública** – Cemig, Light, Celesc, AES Tietê, Copel, CPFL Energia, Eletropaulo, Engie Brasil e EDB Brasil; **consumo cíclico** - B2W Digital, Lojas Americanas, Lojas Renner e MRV; **materiais básicos** – Braskem, Duratex, Fibria e Klabin S/A; **bens industrializados** – WEG; **construção e transportes** - CCR S/A e Ecorodovias; **saúde** – Fleury; **consumo não-cíclico** – Natura; e **telecomunicações** – Telefônica e TIM Participações S/A.

Na análise do perfil setorial das 13 carteiras do ISE, identifica-se que o setor mineral está presente em cinco carteiras - 2010/2011, 2011/2012, 2012/2013, 2013/2014 e 2014/2015 – e é representado pela Vale S/A. O grupo **materiais básicos** é o terceiro maior grupo, considerando-se o número de empresas de cada grupo ao longo do ciclo das 13 carteiras do ISE. Em termos numéricos, o de **utilidade pública** mantém-se como o maior grupo nas 13 carteiras, seguido, em segundo lugar, pelo grupo **financeiro**.

Em relação ao grupo **materiais básicos**, na carteira 2005/2006 participam 5 empresas – 17,8% das 28 companhias; 2006/2007 são 11 empresas – 32,3% das 34 empresas; 2007/2008 são 9 empresas – 28,1% das 32 empresas; 2008/2009 são seis empresas – 20% das 30 empresas; 2009/2010 são 3 empresas – 8,8% das 34 companhias; 2010/2011 são 7 empresas – 18,4% das 38 empresas; 2011/2012 são 7 empresas – 18,4% das 38 empresas; 2012/2013 são 7 empresas – 18,9% das 37 companhias; 2013/2014 são 8 empresas – 20% das 40 empresas; 2014/2015 são 10 empresas – 25% das 40 empresas; 2015/2016 são 4 – 11,8% das 34 empresas; 2016/2017 são 4 empresas – 11,8% das 34 companhias; e 2017/2018 são 4 empresas – 13,3% das 30 empresas.

5. Conclusão

Na análise do perfil da composição das carteiras do ISE, identificou-se que o grupo setorial **materiais básicos**, onde figuram as empresas de mineração, é o terceiro maior grupo em termos numéricos no ciclo das 13 carteiras. Porém, verificou-se que o setor mineral, que foi representado pela Vale por cinco carteiras consecutivas, não conquistou mais uma vaga na composição do ISE nas últimas três carteiras. Aliás, é preciso destacar que o grupo **materiais básicos** perdeu em número e representatividade em relação à diversidade dos setores econômicos brasileiros. É um fenômeno econômico que precisa, portanto, ser continuamente estudado, considerando-se a importância das empresas de material básico para a economia e para o processo de desenvolvimento sustentável.

6. Agradecimentos

Agradeço à equipe do CETEM/MCTIC e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

7. Referências Bibliográficas

- BM&FBOVESPA. **Metodologia do Índice de Sustentabilidade Empresarial (ISE)**. São Paulo: BM&FBOVESPA. 2015. Disponível em: http://www.bmfbovespa.com.br/pt_br/produtos/indices/indices-de-sustentabilidade/indice-de-sustentabilidade-empresarial-ise.htm. Acesso em 15 jul. 2017.
- MACEDO, F.; BARBOSA, H.; CALLEGARI, I.; MONZONI, M.; SIMONETTI, R. **O valor do ISE - principais estudos e a perspectiva dos investidores**. São Paulo: BM&FBOVESPA. 2012. Disponível em: http://www.bmfbovespa.com.br/pt_br/produtos/indices/indices-de-sustentabilidade/indice-de-sustentabilidade-empresarial-ise.htm. Acesso em 15 jul. 2017.
- MARCONDES, A. W.; BACARJI, C. D. **ISE – sustentabilidade no mercado de capitais**. São Paulo: Report Editora. 2010. Disponível em: http://www.bmfbovespa.com.br/pt_br/produtos/indices/indices-de-sustentabilidade/indice-de-sustentabilidade-empresarial-ise.htm. Acesso em: 15 jul. 2017.
- SARTORE, M. de S. **O contencioso sociedade – ISE – Petrobrás**. 35º Encontro Anual da ANPOCS. GT 16 – Grupos Dirigentes e Estruturas de Poder. 2011. Disponível em: <http://www.anpocs.com/index.php/35o-encontro-anual-2011>. Acesso em: 10 jul. 2017.

Recursos Minerais e Territórios: avaliação de desempenho do setor com recurso a indicadores de sustentabilidade e tradicionais

Fernando Ferreira de Castro

Bolsista PCI, Psicossociólogo, Me.

Francisco Rego Chaves Fernandes

Supervisora, Engenheiro Mineral, D. Sc.

Resumo

A finalidade do projeto consiste na manutenção e atualização do banco de dados Mineral Data/CETEM, com o objetivo geral de prover uma ferramenta acessível para o acompanhamento do desempenho da produção das maiores substâncias minerais – metálicas e não metálicas, a partir da construção de séries históricas das principais fontes de dados do Setor Mineral brasileiro. Especificamente, o objetivo desta atualização visa: levantamento das estatísticas mais recentes; revisão dos dados coletados e avaliação da compatibilidade com os dados já existentes nas séries históricas; a introdução das novas séries históricas e análise panorama estatístico vigente do Setor Mineral Brasileiro; e, finalmente, disponibilização da base de dados atualizada. Como resultado foram atualizadas mais de 4000 séries estatísticas referentes a 84 substâncias, divididas entre 25 índices anuais.

Palavras chave: Mineral Data, setor mineral brasileiro, acesso à informação, produção mineral.

1. Introdução

O banco de dados do Mineral Data provê uma ferramenta de pesquisa para toda a comunidade, entre eles: mineradores, técnicos governamentais, universitários, pesquisadores, jornalistas e público em geral. Portanto, consiste em uma plataforma que intende garantir um acesso amplo aos dados do setor, que se encontram dispersos por diferentes anuários e séries estatísticas, os quais frequentemente têm acesso restrito à instituições e bibliotecas específicas. Através da disponibilidade de séries histórias consistentes, a plataforma do Mineral Data atendeu mais de 58 mil consultas feitas por usuários *online* (até a data de 28 de setembro de 2018).

Neste relatório estão apresentados os índices mais recentes e atualizados, o montante de substâncias e séries de valores para cada substância organizadas, seus temas para cada fonte de dados e uma avaliação final do panorama do setor com base nos dados disponíveis.

2. Objetivos

O objetivo geral deste projeto tem por base o acompanhamento do desempenho da produção das maiores substâncias minerais de metálicos e não metálicos, a partir da construção de séries históricas recentes das principais fontes de dados do Setor Mineral. Em específico, o objetivo deste projeto visa atualizar o banco de dados Mineral Data, que está disponível no site do CETEM/MCTIC (disponível em: mineraldata.cetem.gov.br),

propondo: o levantamento das estatísticas mais recentes, a revisão dos dados existentes coletados, a introdução de novas séries históricas na plataforma e uma análise do panorama estatístico vigente, segundo as bases de dados disponíveis do Setor Mineral Brasileiro. O banco de dados foi atualizado com as séries mais recentes dos índices estatísticos nacionais e se encontra disponível para consulta.

3. Material e Métodos

A metodologia deste projeto contemplou uma estratégia em três etapas que serão descritas a seguir. A execução do projeto foi realizada em duas fases, a Fase I foi concluída em dezembro de 2017 e a Fase II foi concluída em julho de 2018. As três etapas da estratégia metodológica foram aplicadas em cada um dos dois períodos acima mencionados. Por fim, foi realizada a Fase Final, que correspondeu a análise do panorama estatístico dos índices do Setor Mineral Brasileiro levantados e disponibilizados *online* no Banco de Dados.

Quadro 1: Quadro síntese da estratégia metodológica.

Fase I	a) Levantamento de índices estatísticos recentes; b) Plano de atualização: captura das novas séries estatísticas disponíveis, nos índices levantados, e verificação de equivalência dos dados, com base nas séries já existentes no Mineral Data;
Fase II	c) Execução do Plano de atualização: (1) revisão dos dados atualizados nas planilhas do Banco de Dados, (2) aprovação do levantamento realizado pelo supervisor; (3) atualização do Banco de Dados online.
Fase Final	Análise das atualizações realizadas nas duas fases e construção do relatório final do projeto.

Fonte: Organizado pelo autor.

A primeira etapa metodológica consistiu no levantamento documental dos índices estatísticos mais recentes utilizados na plataforma. Entre as fontes checadas, foram obtidos seis dos sete índices, que se encontravam atualizados no período de consulta, os quais foram obtidos através do contato com as respectivas instituições promotoras e através do contato com a biblioteca do CETEM/MCTIC.

Na segunda etapa foi elaborado o plano de atualizações a ser realizado na terceira etapa, que se baseou na captura de todos os dados disponíveis e na verificação de sua equivalência com as séries já dispostas no Mineral Data. Foi observado que algumas séries estão descontinuadas, ou não se encontravam disponíveis. Foi elaborado para cada índice e de acordo com a consistência de suas séries de valores, o plano de atualizações, como etapa inicial de revisão da consistência dos dados de cada série/substância.

Na terceira etapa, que consistiu na etapa final, foi executado o plano de atualizações para cada índice estatístico, realizado em quatro etapas: (1) revisão global dos dados atualizados nas planilhas do Banco de Dados, contemplando uma verificação das lacunas de dados não disponíveis ou descontinuados; (2) aprovação do levantamento realizado pelo supervisor; (3) atualização do banco de dados online.

Ao final das duas Fases de levantamento e atualização do Banco de Dados, realizou-se a Fase final, que correspondeu à análise das atualizações lançadas na plataforma e construção do relatório final do projeto.

3.1. Fontes de dados averiguadas e a abrangência dos índices utilizados.

As fontes utilizadas no banco de dados do Mineral Data, suas respectivas instituições promotoras e as séries estatísticas, disponibilizadas em cada índice, estão apresentadas na listagem a seguir:

(1) Anuário Estatístico Mineral – Setor Metalúrgico, publicado pela Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral do Ministério de Minas e Energia desde 1961, reúne 140 séries estatísticas entre 12 substâncias;

(2) Anuário Estatístico Mineral – Setor Não-Metálicos, também publicado pela Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral do Ministério de Minas e Energia desde 1950, reúne 50 séries estatísticas entre 9 substâncias;

(3) Sumário Mineral Brasileiro (SMB), publicado pelo DNPM desde 1981; a partir do qual são contempladas as séries estatísticas de 115 substâncias;

(4) Anuário Mineral Brasileiro (AMB), publicado pelo Departamento Nacional de Pesquisa Mineral-DNPM desde 1972, que abrange 3543 séries estatísticas de 110 substâncias;

(5) ANDA, publicado pela Associação Nacional para Difusão de Adubos-ANDA desde 1967, contemplando 120 séries referentes a 15 substâncias;

(6) ABAL, publicado pela Associação Brasileira do Alumínio-ABAL desde 1950, reúne 10 séries estatísticas sobre o alumínio.

(7) SNIC, publicado pelo Sindicato Nacional da Indústria do Cimento-SNIC desde 1953, reúne 6 séries estatísticas sobre o cimento.

4. Resultados

Os resultados serão apresentados em 2 sub-itens. O primeiro se refere a primeira fase de levantamento (Fase I), que corresponde a primeira atualização realizada em dezembro de 2017, no banco de dados do Mineral Data, com base nos índices disponíveis até setembro de 2017. O segundo, por sua vez, apresenta a segunda fase de levantamento (Fase II), que trata da segunda atualização realizada em julho de 2018, no banco de dados do Mineral Data, com base nos índices disponível até julho de 2018. Por fim, será apresentado ao final o panorama geral de resultados verificados nas duas atualizações na seção 5.

4.1. Resultados da primeira etapa do levantamento – Fase I (Concluída em 2017/2)

A Fase I da atualização das fontes estatísticas do Mineral Data teve por base o levantamento das séries estatísticas disponíveis para cada fonte, desde o último anuário apresentado no Mineral Data. As fontes

utilizadas apresentam periodicidades diferentes entre si, onde também foi observada a descontinuidade de algumas séries estatísticas, e algumas fontes não apresentaram novas séries estatísticas anuais. Portanto, foi verificado que existem índices que não foram atualizados em sua integridade ou em uma periodicidade constante, e outros índices apresentam inconsistências ou descontinuidade na série histórica de dados para determinadas substâncias.

O quadro a seguir apresenta o panorama das atualizações disponíveis, para cada fonte estatística, as quais foram acrescentadas ao Mineral Data. Entre colchetes está indicado o ano-base de referência da fonte de dados.

Quadro 2: Panorama das atualizações disponíveis para cada fonte de dados (Fase I - 2017/2).

	Fonte de dados	Último anuário disponível	Atualizações disponíveis das fontes estatísticas
1	Anuário Estatístico Mineral – Setor Metalúrgico	2013 [2012]	2014 [2013]; 2015 [2014]; 2016 [2015]
2	Anuário Estatístico Mineral – Setor Não-Metálicos	2013 [2012]	2014 [2013]; 2015 [2014]; 2016 [2015]; 2017 [2016]
3	Sumário Mineral Brasileiro	2013 [2012]	2014 [2013]; 2015 [2014]
4	Anuário Mineral Brasileiro	Completo 2010 [2009]	Completo 2011 [2010]; Metálicos 2016 [2015]
5	ANDA	2013 [2013]	2014 [2014], 2015 [2015]; 2016 [2016].
6	ABAL	2014 [2013]	2015 [2014]; 2016 [2015]; 2017 [2016]
7	SNIC	2014 [2013]	<i>N/d</i>

Fonte: Organizado pelo autor.

Observa-se que o Anuário Estatístico Mineral, referente ao Setor Não-Metálicos, a ANDA e a ABAL, foram os únicos índices que contemplam uma atualização até o ano retroativo vigente. O Anuário Estatístico Mineral, referente ao Setor Metalúrgico, está defasado em 2 anos, assim como o Sumário Mineral Brasileiro, que não é atualizado desde 2016. O Anuário Mineral Brasileiro possui uma atualização completa para o ano de 2011, contudo desde então não foram disponibilizadas novas séries estatísticas, com exceção de um extrato do AMB referente ao setor de Metálicos, que possui uma atualização em 2016, referente ao ano de 2015. O SNIC não disponibiliza novas séries estatísticas desde 2014.

Apesar da importância que estas fontes estatísticas apresentam no contexto nacional, verifica-se que a inconsistência na periodicidade de atualizações dificulta o acompanhamento da evolução do setor mineral brasileiro em relação a diversas substâncias importantes no contexto nacional. O Mineral Data reúne aproximadamente 5000 séries estatísticas e mais de 250 substâncias distintas, entre as quais foi possível de atualização apenas 2221 destas séries estatísticas, a partir das fontes de dados obtidas. No quadro abaixo está apresentado o quadro-geral de atualizações disponíveis por substância e a respectiva quantidade de novas séries incorporadas, segundo cada uma das fontes de dados.

Quadro 3: Substâncias e séries históricas atualizadas para cada índice estatístico mineral (Fase I - 2017/2).

Fonte de dados	Substâncias atualizadas	Séries atualizadas
Anuário Estatístico Mineral – Setor Metalúrgico	8	131
Anuário Estatístico Mineral – Setor Não-Metálicos	5	115
Sumário Mineral Brasileiro	48	977
Anuário Mineral Brasileiro	8	805
Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA)	14	163
Associação Brasileira do Alumínio (ABAL)	1	30
Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC)	-	-

Fonte: Organizado pelo autor.

Acerca das inconsistências observadas nas fontes de dados, o Anuário Estatístico Mineral – Setor Metalúrgico, apresenta algumas séries de produtos minerometalúrgicos descontinuadas ou os dados relativos para o ano-base encontram-se como não disponíveis (*n/d*). O mesmo acontece no Anuário Estatístico Mineral – Setor Não-Metálicos, onde os dados referentes a algumas substâncias estão incompletos (ou *n/d*). O Sumário Mineral Brasileiro descontinuou a estatística de mais da metade do total de substâncias outrora incorporadas por esta fonte de dados. E o Anuário Mineral Brasileiro não contempla uma atualização completa desde 2011, sendo a última atualização disponível referente ao ano de 2016 (publicada em 2017), incorpora apenas 8 metais. Neste anuário também foi observado uma descontinuidade no padrão de apresentação das séries históricas, o que comprometeu a atualização de diversos valores, em especial o caso do nióbio, que não pode ser atualizado por inconsistência no quadro-geral da série estatística deste metal, antes subdividido em nióbio columbita-tantalita, nióbio djalmaita e nióbio tântalo-pirocloro, e atualmente contabilizado apenas como 'nióbio'.

Os dados apresentados no ANDA e na ABAL, que possuem uma periodicidade anual, assim como uma uniformidade no padrão das séries de valores apresentadas, permitiram que todas as séries avaliadas fossem passíveis de atualização no Mineral Data.

4.2. Resultados da segunda etapa do levantamento (Concluída em 2018/2)

Na metade do ano de 2018 foram identificadas novas atualizações em 6 das 7 fontes de dados do setor mineral, contempladas no Mineral Data, o que conduziu à uma nova fase de levantamento e atualização do banco de dados. A Fase II deste projeto contempla, portanto, as novas atualizações disponíveis e, inclusive, duas novas atualizações para fontes previamente atualizadas na Fase I, que foi o caso do Anuário Estatístico Mineral, tanto do Setor Metalúrgico como para o Setor de Não-Metálicos, em relação aos anos base de 2015 e 2016, respectivamente, incluindo também uma nova versão do anuário disponibilizado no ano anterior. O Anuário Mineral Brasileiro, embora não tenha sido disponibilizado na sua versão completa, contempla uma nova atualização para a categoria de metais, acerca de 8 metais, e esta nova fonte permitiu a atualização de séries anteriores que continham inconsistências ou séries incompletas. A fonte de dados SNIC ainda não disponibilizou uma nova atualização em sua fonte de dados. O quadro 4 a seguir apresenta o panorama das atualizações disponíveis.

Quadro 4: Panorama das atualizações disponíveis para cada fonte de dados (Fase II - 2018/2).

	Fonte de dados	Último anuário disponível	Atualizações disponíveis das fontes estatísticas
1	Anuário Estatístico Mineral – Setor Metalúrgico	2016 [2015]	2016 [2015] ^N ; 2017 [2016]
2	Anuário Estatístico Mineral – Setor Não-Metálicos	2017 [2016]	2017 [2016] ^N ; 2018 [2017]
3	Sumário Mineral Brasileiro	2015 [2014]	2016 [2015]
4	Anuário Mineral Brasileiro	Completo 2011 [2010]; Metálicos 2016 [2015]	Completo (atualização n/d); Metálicos 2017 [2016]
5	ANDA	2016 [2016]	2017 [2017]
6	ABAL	2017 [2016]	2018 [2017]
7	SNIC	2014 [2013]	<i>N/d</i>

Fonte: Organizado pelo autor.

^N: Nova versão de um índice previamente atualizado no Mineral Data, na Fase 1.

N/d: Não disponível, através do site oficial do índice estatístico e por consulta à biblioteca especializada.

Embora seis das sete fontes utilizadas no banco de dados apresentem novas atualizações anuais, deve-se observar que existe uma defasagem quanto ao ano base ao qual se referem, dada uma falha na periodicidade e disponibilidade destas fontes, como foi revelado na Fase I, vigora uma defasagem na atualização das séries anuais. O Anuário Estatístico Mineral – Setor Metalúrgico embora contemple duas novas atualizações, onde uma se refere a uma nova versão do índice 2016 revisada, que se refere ao ano base de 2015, e uma nova versão para o índice de 2017, sobre o ano base 2016, revelando uma defasagem de 2 anos destas informações. Entretanto, o Anuário Estatístico Mineral – Setor Não-Metálicos, além de apresentar uma versão revisada do índice apresentado na Fase I para o ano de 2017, sobre o ano base 2016, disponibilizou uma versão atual 2018 deste setor, para o ano base 2017, apontando para uma periodicidade mais regular nas informações sobre o setor de não-metálicos. Ao contrário desta tendência, o Anuário Mineral Brasileiro, que ainda não disponibilizou uma atualização do seu índice em versão completa, com os não-metálicos, apresentou uma nova versão para o índice de metais do ano 2017, sobre o ano base 2016. O Sumário Mineral Brasileiro, que embora apresente uma nova atualização, permanece ainda com uma defasagem de 2 anos, posto que o índice 2016, mais atual, refere-se ao ano base 2015. As fontes ABAL e ANDA mantiveram sua periodicidade e consistência de atualizações dos índices estatísticos, e podem ser considerados as fontes de dados mais periodicamente atualizadas.

Deve ser observado que, embora as atualizações realizadas na Fase I contemplassem um número maior de fontes estatísticas, observa-se que devido à inconsistência de informações e a revisão de índices previamente atualizados (caso do A.E.M.), foram atualizadas um total de 1957 séries na Fase II, um montante próximo das 2221 séries atualizadas na Fase I, que se deve ao fato de que inúmeras consistências encontradas nas atualizações anteriores foram corrigidas nestes novos índices. No Quadro 5 a seguir são enumerados o número de substâncias atualizadas, que se manteve o mesmo, e suas respectivas séries de dados, para cada fonte estatística.

Quadro 5: Substâncias e séries históricas atualizadas para cada índice estatístico mineral (Fase II - 2018/2).

Fonte de dados	Substâncias atualizadas	Séries atualizadas
Anuário Estatístico Mineral – Setor Metalúrgico	8	116
Anuário Estatístico Mineral – Setor Não-Metálicos	5	56
Sumário Mineral Brasileiro	48	485
Anuário Mineral Brasileiro	8	1202
Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA)	14	88
Associação Brasileira do Alumínio (ABAL)	1	10
Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC)	-	-

Fonte: Organizado pelo autor.

Deve-se observar que a discrepância no número de séries atualizadas entre as duas últimas atualizações relaciona-se com o fato de diversas séries, que haviam sido descontinuadas no ano retroativo, foram atualizadas na versão atualizada posteriormente para o mesmo ano base do Anuário Mineral Brasileiro. Mas, além disso, o sistema do Mineral Data requer que os anos interstícios, que não contaram com atualizações, no caso deste anuário entre os anos de 2009 e 2015, fossem preenchidos com dados em branco na planilha do banco de dados, a fim de que a atualização fosse possível na plataforma, uma vez que não é possível “saltar” anos, o que levou a atualização de diversas séries entre estes anos, contudo com dados não disponíveis (em branco ou inexistentes).

5. Resultados gerais e conclusão

As fontes estatísticas do setor mineral são de grande relevância para uma avaliação econômica compreensiva do contexto da indústria extrativa nacional, onde se verifica que a inconsistência na periodicidade de atualizações dificulta o acompanhamento da evolução anual do setor mineral brasileiro em relação a diversas substâncias importantes para o Brasil. Esta inconsistência foi revelada inicialmente na Fase I, onde inúmeras séries foram descontinuadas ou os dados relativos estavam incompletos. Entretanto, na Fase II, esta defasagem foi menor e verificou-se um intento de retomada do padrão de consistência destas séries, entretanto revelando um atraso quanto à sua atualidade, posto que alguns índices mais atuais referem-se a dados de dois ou mais anos antes do ano vigente.

Deve-se observar também que embora a Fase I tenha contemplado um número maior de índices, na Fase II, dois índices apresentaram uma revisão de índices apresentados anteriormente, com uma atualização e complementação de diversas séries de valores, que foram atualizados novamente na Fase II. Também é importante mencionar que algumas substâncias e séries de valores foram retomadas, e outras, como no caso do nióbio, metal de grande relevância no contexto mundial e nacional, permanece uma inconsistência quanto à subdivisão das séries deste metal anteriormente realizadas, que se encontra atualmente condensado em um mesmo grupo geral. Além disso, verifica-se a questão apontada anteriormente sobre o caso do Anuário Mineral

Brasileiro que possui um grande número de séries, e não foi atualizado entre 2010 e 2015, no entanto as séries precisaram ser atualizadas com dados “não disponíveis” para efetivar a atualização do banco de dados.

No quadro 6 abaixo, pode-se verificar a discrepância entre as duas fases de levantamento de dados, que revela na Fase II uma retomada na séries de valores que estavam incompletos ou descontinuados, e atualização de valores previamente apresentados na etapa de levantamento da Fase I, revelando um número de séries proporcionalmente maior na Fase II, entretanto, aproximadamente 200 destas séries referem-se a dados inexistentes ou não disponibilizados.

Quadro 6: Atualizações realizadas nas Fase I e Fase II de levantamento de dados estatísticos.

	Índices disponíveis	Substâncias	Séries atualizadas
Fase I	17	84	2221
Fase II	8	84	1957

Fonte: Organizado pelo autor.

Por fim, faz-se necessário salientar algumas incrogruências verificadas nos índices levantados. No Anuário Estatístico Mineral (A.E.M.), referente ao ano de 2017 (ano base 2016), as séries sobre: faturamento, investimento e mão-de-obra empregada, em relação aos oito metais presentes na atualização, estão apresentados apenas em seus totais globais, e não foram apresentados subdivididos por substâncias metálicas. Além disso, o A.E.M. não disponibilizou as séries consumo aparente e consumo de energia elétrica para o Alumínio, metal que apresentou grande variação na série histórica dos dados desde a última atualização completa deste anuário.

O Sumário Mineral Brasileiro (S.M.B.) também não disponibilizou dados sobre três substâncias em sua integralidade, são elas: cal, mica e molibdênio, as quais não foram passíveis de atualização para o último ano. Além disso, o S.M.B. para o Estanho, apresentou uma acentuada variação nos valores do anuário anterior (2015) no anuário mais atual (2016) acerca do ano retroativo, alterando drasticamente a série de valores, revelando uma falha por inconsistência nos dados apresentados, posto que fica incerto qual anuário possui os dados corretos.

Por último, o Anuário Mineral Brasileiro (A.M.B.), acerca do Alumínio (bauxita), apresentou uma grande variação, na ordem de 10^3 , desde o último índice estatístico (5 anos anterior), para as diversas séries do quesito Importação e Exportação em relação ao peso (ton) e valor (US\$), sobre bens primários, manufaturados, semimanufaturados, componente químico e total, evidenciando uma grande defasagem na série estatística deste metal de grande relevância nacional.

6. Agradecimentos

Faz-se fundamental encerrar este relatório de projeto com um agradecimento especial ao Centro de Tecnologia Mineral-CETEM/MCTIC, ao supervisor Francisco Rego Chaves Fernandes, aos colegas de setor e a todos os funcionários, pelo trabalho de excelência realizado no CETEM. Deve-se também salientar a ótima manutenção e

conservação da estrutura interna e organizacional, que permitem a motivação e o empenho na realização de um trabalho com um crivo de alto nível. Por fim, agradecimentos igualmente importantes devem ser prestados ao CNPq, por propiciar o Programa PCI, que fomentou uma formação diferenciada, através deste importante centro de pesquisas, e que detém um grande reconhecimento no Setor Mineral brasileiro e na produção de um conhecimento científico inovador e acessível.

7. Referências bibliográficas

ANUÁRIO ESTATÍSTICO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, Statistical Yearbook. 2017, São Paulo, ABAL.

ANUÁRIO ESTATÍSTICO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, Statistical Yearbook. 2016, São Paulo, ABAL.

ANUÁRIO ESTATÍSTICO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, Statistical Yearbook. 2015, São Paulo, ABAL.

ANUÁRIO ESTATÍSTICO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO, Statistical Yearbook. 2014, São Paulo, ABAL.

ANUÁRIO ESTATÍSTICO DO SETOR DE FERTILIZANTES. 2016, São Paulo, ANDA, 1987-2017.

ANUÁRIO ESTATÍSTICO DO SETOR DE FERTILIZANTES. 2016, São Paulo, ANDA, 1987-2017.

ANUÁRIO ESTATÍSTICO DO SETOR DE FERTILIZANTES. 2015, São Paulo, ANDA, 1987-2016.

ANUÁRIO ESTATÍSTICO DO SETOR DE FERTILIZANTES. 2014, São Paulo, ANDA, 1987-2015.

BRASIL. **Anuário Estatístico do Setor de Transformação de Não Metálicos**. 2018. Departamento de Transformação e Tecnologia Mineral. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Ministério de Minas e Energia. Brasília: MME.

BRASIL. **Anuário Estatístico do Setor de Transformação de Não Metálicos**. 2017. Departamento de Transformação e Tecnologia Mineral. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Ministério de Minas e Energia. Brasília: MME. [Versão preliminar. Atualizado em: 12/03/2018].

BRASIL. **Anuário Estatístico do Setor de Transformação de Não Metálicos**. 2017. Departamento de Transformação e Tecnologia Mineral. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Ministério de Minas e Energia. Brasília: MME. [Versão Preliminar – Atualizado em: 17/07/2017].

BRASIL. **Anuário Estatístico do Setor de Transformação de Não Metálicos**. 2016. Departamento de Transformação e Tecnologia Mineral. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Ministério de Minas e Energia. Brasília: MME.

BRASIL. **Anuário Estatístico do Setor de Transformação de Não Metálicos**. 2015. Departamento de Transformação e Tecnologia Mineral. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Ministério de Minas e Energia. Brasília: MME.

- BRASIL. **Anuário Estatístico do Setor de Transformação de Não Metálicos**. 2014. Departamento de Transformação e Tecnologia Mineral. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Ministério de Minas e Energia. Brasília: MME.
- BRASIL. **Anuário Estatístico do Setor Metalúrgico**. 2017. Departamento de Transformação e Tecnologia Mineral. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Ministério de Minas e Energia. Brasília: MME.
- BRASIL. **Anuário Estatístico do Setor Metalúrgico**. 2016. Departamento de Transformação e Tecnologia Mineral. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Ministério de Minas e Energia. Brasília: MME. [Versão preliminar. Atualizado em: 22/11/2017].
- BRASIL. **Anuário Estatístico do Setor Metalúrgico**. 2016. Departamento de Transformação e Tecnologia Mineral. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Ministério de Minas e Energia. Brasília: MME. [Versão preliminar. Atualizada em: 13/03/2017].
- BRASIL. **Anuário Estatístico do Setor Metalúrgico**. 2015. Departamento de Transformação e Tecnologia Mineral. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Ministério de Minas e Energia. Brasília: MME.
- BRASIL. **Anuário Estatístico do Setor Metalúrgico**. 2014. Departamento de Transformação e Tecnologia Mineral. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Ministério de Minas e Energia. Brasília: MME.
- BRASIL. **Anuário Mineral Brasileiro: principais substâncias metálicas**. Ano base 2015. Departamento Nacional de Produção Mineral. Coord. Wagner Fernandes Pinheiro, Oswaldo Barbosa Ferreira Filho, Carlos Augusto Ramos Neves. Brasília: DNPM. 2018. [Ano base: 2016].
- BRASIL. **Anuário Mineral Brasileiro: principais substâncias metálicas**. Ano base 2015. Departamento Nacional de Produção Mineral. Coord. Wagner Fernandes Pinheiro, Oswaldo Barbosa Ferreira Filho, Carlos Augusto Ramos Neves. Brasília: DNPM. 2016. [Ano base: 2015].
- BRASIL. **Anuário Mineral Brasileiro 2010**. v. 35. Departamento Nacional de Produção Mineral. Brasília: DNPM. 2011. [Completo. Ano base: 2010].
- BRASIL. **Sumário Mineral**. v. 36. Departamento Nacional de Produção Mineral. Coords. Thiers Muniz Lima, Carlos Augusto Ramos Neves. Brasília: DNPM, 2018. [Ano base: 2016].
- BRASIL. **Sumário Mineral**. v. 35. Departamento Nacional de Produção Mineral. Coords. Thiers Muniz Lima, Carlos Augusto Ramos Neves. Brasília: DNPM, 2016. [Ano base: 2015].
- BRASIL. **Sumário Mineral**. v. 34. Departamento Nacional de Produção Mineral. Coords. Thiers Muniz Lima, Carlos Augusto Ramos Neves. Brasília: DNPM, 2014. [Ano base: 2014].

8. Fotos de tela da plataforma

Tela inicial



Exemplo de consulta por substância – Aço metal – visualização parcial da série

	Ferro - Produção Mineral Beneficiada Comercializada (MBCS)	Ferro - Produção Mineral Bruta Comercializada (US\$)	Aço/Metal - Consumo Aparecente (t)	Aço/Metal - Consumo de Energia Elétrica (MWh)	Aço/Metal - Mão-de-Obra Própria (nº)	Aço/Metal - Mão-de-Obra Terceirizada (nº)	Aço/Metal - Mão-de-Obra Total (nº)	Aço/Metal - Exportação (t)	Aço/Metal - Exportação (10 ³ US\$)	Aço/Metal - Faturamento (10 ³ US\$)	Aço/Metal - Importação (t)	Aço/Metal - Importação (10 ³ US\$)	Aço/Metal - Investimentos (10 ³ US\$)	Aço/Metal - Produção Total (10 ⁴ t)	Ferro - Reservas (10 ³ t)
334.319.361,00	0,00														
534.292.155,00	7.151.758,26	5.558.000					538.000	53.593,00			1.366.912	211.458,00	250,40	6.518	
785.534.183,00	10.892.202,42	7.000.000					436.000	63.022,00			1.812.039	430.056,00	412,00	7.149	
1.353.431.608,00	10.275.686,03	9.780.000					117.801	240.000	72.652,00	2.553,73	4.213.991	1.422.388,00	929,00	7.507	
4.253.942.386,00	3.411.571,55	8.837.000					123.931	151.000	55.621,00	3.336,86	2.902.444	1.148.771,00	1.252,00	8.307	
6.931.995.573,00	5.338.645,27	8.202.000					144.957	265.000	69.755,00	3.387,91	1.136.397	509.107,00	1.243,00	9.169	
9.256.343.088,00	3.089.887,73	9.306.000					133.877	370.000	85.974,00	4.190,02	941.990	506.633,00	1.607,00	11.164	
12.646.833.753,00	2.306.178,22	9.788.000					139.613	941.000	218.479,00	4.914,63	738.678	421.984,00	2.668,50	12.107	
19.133.514.857,00	34.193.069,47	10.611.000					142.024	1.494.000	466.824,00	5.819,04	596.287	413.518,00	3.089,60	13.891	
49.930.856.530,00	4.906.877,69	12.066.000					146.084	1.515.000	575.417,00	6.431,12	664.768	502.151,00	2.712,80	15.339	
60.729.321.806,00	3.937.146,95	9.879.000					137.339	1.875.000	706.319,00	6.226,65	898.249	542.085,00	2.881,90	13.230	
136.905.658.957,00	4.107.583,67	9.228.000					144.360	2.396.000	749.937,00	6.148,42	420.702	273.977,00	2.224,40	12.996	
304.088.511.000,00	432.264,85	7.518.000					137.551	5.147.000	1.240.789,00	4.816,55	84.712	113.818,00	1.521,00	14.671	
1.434.664.217.000,00	1.242.898,91	9.330.000					144.036	6.464.000	1.679.077,00	6.297,99	102.609	117.176,00	508,90	18.385	
5.772.384.000.000,00	1.745.596,78	10.449.000					145.250	7.109.000	1.663.032,00	6.940,12	102.410	118.137,00	473,20	20.450	
12.573.261.000,00	1.327.690,27	12.594.000					156.048	6.139.000	1.478.209,00	7.080,59	565.624	223.049,00	547,70	21.240	
41.273.503.000,00	1.408.271,22	12.738.000					151.940	6.546.000	1.553.815,00	7.819,44	520.351	298.829,00	365,30	22.228	
295.883.012.000,00	10.588,46	10.578.000					157.669	10.914.000	3.307.950,00	10.196,30	112.647	165.256,00	496,00	24.657	
5.565.023.000,00	1.438.877,94	11.748.000	14.326.747				...	10.780.000	3.612.800,00	...	304.900	283.400,00	...	25.055	

Monitoramento molecular da comunidade bacteriana durante a biorremediação de solos multi-contaminados

Molecular tools to monitor bacterial communities during the bioremediation of multi-contaminated soils

Sandy Sampaio Videira

Bolsista PCI, Eng. Agrônoma, D.Sc.

Cláudia Duarte da Cunha

Supervisora, Eng. Química, D. Sc.

Resumo

Nos últimos anos houve grandes avanços no entendimento dos mecanismos de biorremediação ambientes contaminados com hidrocarbonetos e metais pesados. Além disso, avanço significativo também tem sido observado nas técnicas utilizadas para monitoramento desses processos em solos contaminados, principalmente em função da aplicação de métodos independentes de cultivo. Estudos de ecologia molecular em ambientes contaminados podem ser influenciados por mudanças na eficiência de extração de DNA do solo causada pela adsorção de DNA aos contaminantes e/ou minerais do solo. Para examinar até que ponto isso pode ocorrer, foram testados três kits comerciais para extração de DNA de solo, FastDNA), DNeasy PowerLyzer PowerSoil Kit e ZymoBIOMICS™ DNA Miniprep Kit. Os kits foram testados utilizando-se os protocolos originais com e sem modificações. A eficiência das extrações de DNA foi avaliada em duas classes de solos com mineralogias distintas, sem contaminação e após processo de biorremediação de óleo combustível e níquel. A quantificação do DNA por fluorimetria e a amplificação do gene 16S rRNA foram os parâmetros utilizados para avaliar a eficiência das extrações de DNA. Os resultados mostraram que a extração foi fortemente influenciada pela classe de solo, pelo kit de extração usado e pelas modificações dos protocolos originais. O protocolo modificado do kit FastDNA mostrou-se mais eficiente na extração de DNA de ambos os solos e, conseqüentemente, na amplificação do gene 16S rRNA. Os dados mostram que, possivelmente, a composição mineralógica dos solos é um fator que influencia significativamente a eficiência de extração de DNA de solos usando kits comerciais.

Palavras-chave: extração de DNA, kits comerciais, gene 16S rRNA, DNA adsorção, argilominerais, óxidos.

Abstract

In recent years there has been great progress in understanding the mechanisms of bioremediation of environments contaminated with hydrocarbons and heavy metals. In addition, significant advances have also been observed in techniques used to monitor these processes in contaminated soils, mainly by the use of culture-independent approaches. Molecular ecology studies in contaminated environments may be influenced by changes in soil DNA extraction efficiency caused by DNA adsorption to soil contaminants and/or minerals.

To examine the extent to which this might occur, we tested three commercial DNA extraction kits, FastDNA® Spin (MP Biomedicals), DNeasy PowerLyzer PowerSoil Kit (Qiagen) and ZymoBIOMICS™ DNA Miniprep Kit (ZymoResearch). The kits were tested using the original protocols and some modifications. The efficiency of the DNA extractions was evaluated in two classes of soils with different mineralogical attributes, without contamination and after bioremediation process. Quantification of DNA by fluorimetry and amplification of the 16S rRNA gene were the parameters used to evaluate the efficiency of DNA extractions. The results showed that the extraction was strongly influenced by soil class, kit used and modifications of the original protocols. The modified protocol of the FastDNA kit proved to be more efficient in DNA extracting from both soils and consequently in 16S rRNA gene amplification. The data show that, possibly, the mineralogical composition of soils is a factor that influences significantly the efficiency of DNA extraction from soils using commercial kits.

Key words: DNA extraction, commercial kits, 16S rRNA gene, DNA adsorption, clay minerals, oxides.

1. Introdução

Micro-organismos são elementos-chave para diversos processos biogeoquímicos que conduzem a vida na Terra. Os solos são um dos mais diversos biomas encontrados na Terra e um grande reservatório da diversidade microbiana. Além de serem essenciais nos processos biogeoquímicos, os micro-organismos do solo desempenham um importante papel em outros processos, incluindo a biorremediação (Dangi et al., 2018). A biorremediação assistida por micro-organismos tem sido uma alternativa às abordagens convencionais de remediação, no entanto, em alguns casos, os micro-organismos testados *in vitro* mostram-se ineficazes em condições de campo. Uma das hipóteses que justificam essa inconsistência nos resultados, é que os micro-organismos isolados nem sempre representam aqueles que, de fato, atuam nos processos *in locu*. Desta forma, entender sobre os mecanismos microbianos por trás destes processos não tem sido uma tarefa fácil, uma vez que a maioria dos micro-organismos são ainda não cultiváveis. Neste sentido, a introdução de metodologias independentes de cultivo – baseadas em análises de DNA e RNA – tem revolucionado os estudos e ampliado o entendimento da ecologia microbiana nos ambientes, incluindo os solos. Isto se dá, principalmente, pela otimização das tecnologias e maior acessibilidade ao sequenciamento de alto rendimento ou nova geração (SNG), que tem possibilitado a caracterização das comunidades microbianas sem a necessidade de conhecimento prévio e em escalas relevantes ecologicamente (Dimitriv et al., 2017).

Em função de sua estabilidade, o DNA tem sido amplamente usado para caracterizar as comunidades microbianas, fornecendo esclarecimentos de grande relevância a respeito da abundância, diversidade e potencial funcional das comunidades microbianas. Portanto, a caracterização bem-sucedida dessas comunidades depende diretamente da quantidade e qualidade do DNA obtido das amostras de interesse. Com a introdução dessas metodologias independentes de cultivo, uma variedade de protocolos de extração de DNA de solo tem sido desenvolvida, contemplando basicamente duas abordagens: (i) extração direta, onde as células microbianas são lisadas na própria matriz do solo e (ii) a extração indireta, onde as células são primeiramente separadas da matriz do solo e subsequentemente lisadas. Os métodos de extração indireta são considerados

demorados e podem variar bastante em função do tipo de solo, por isso são menos utilizados. Os métodos de extração direta, são prejudicados pela co-extração de substâncias orgânicas, como ácidos húmicos que podem inibir as reações de PCR, e/ou pela composição mineralógica, uma vez que o DNA pode ficar adsorvido nas partículas do solo e, conseqüentemente, diminuindo a eficiência de extração (Saiki e Kunito, 2010).

Embora numerosos protocolos tenham sido publicados para extração de DNA de solos, em função da grande diversidade de solos com características físicas, químicas e biológicas particulares, ainda existe grande esforço para otimizar a extração e os procedimentos de purificação do DNA. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi comparar a eficiência de kits comerciais para extração de DNA de solos com características físico-químicas distintas visando posterior análise metagenômica.

2. Objetivos

O objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência de kits comerciais para extração de DNA de solos em amostras com mineralogias distintas, sem contaminação e após processo de biorremediação de óleo combustível e níquel, a fim de obter DNA com qualidade e quantidade satisfatórios para realização de testes subsequentes de metagenômica.

3. Material e Métodos

Amostras do horizonte B de duas classes de solos - Latossolo (22°41'34.2"S, 43°17'14.5"W) e Chernossolo (22°51'22.5"S, 43°30'0.7"W) - foram coletadas na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Os procedimentos de coleta e análises físico-químicas dos solos, bem como os ensaios de biorremediação estão descritos em Timoteo (2018).

O DNA dos solos foram extraídos, em triplicata, usando 3 kits comerciais: (i) FastDNA® Spin (MP Biomedicals), utilizado por grande parte dos artigos disponíveis na literatura, (ii) DNeasy PowerLyzer PowerSoil Kit (Qiagen), recomendado pelo *Earth Microbiome Project* e (iii) ZymoBIOMICS™ DNA Miniprep Kit (ZymoResearch), desenvolvido para análises de microbioma e metagenômica. As extrações foram realizadas de acordo com o protocolo original dos fabricantes e, as modificações foram baseadas no protocolo descrito por Dimitriv et al. (2017). A etapa de lise mecânica, utilizando o FasPrep24 instrument (MP Biomedicals, Solon, OH, USA), foi padronizada com 6.5 m s⁻¹ por 45 segundos para todos os kits testados. As modificações dos protocolos originais basearam-se no uso de três extrações sucessivas de DNA a partir de uma única amostra. Após a etapa de lise mecânica, o sobrenadante foi retirado e utilizado na primeira extração (E1). Os tubos contendo o material remanescente, microesferas mais solo, foram mantidos no gelo até o início da extração subsequente (E2). Para começar a segunda extração (E2), os tampões de extração de cada kit específico foram adicionados aos tubos (conforme instruções do fabricante) contendo as microesferas e o solo e nova lise mecânica foi realizada. O sobrenadante foi removido e uma terceira extração foi realizada (E3) conforme E2. A quantidade total de DNA obtido foi mensurada através do fluorímetro Qubit (Thermo Scientific, Wilmington, DE, USA).

As reações de amplificações da região V3 do gene 16S rRNA foram realizadas num volume final de 25 μ L contendo a mistura de 2,5 μ L de tampão 10 x, 1,25 μ L de $MgCl_2$ (50 mM), 0,5 μ L de dNTP (10 mM), 0,5 μ L BSA (20 mg.mL⁻¹), 0,5 μ L dos iniciadores 806R (GACTACHVGGGTWTCTAAT) e 515F (GTGCCAGCMGCCGCGGTAA) (10 μ M), 0,25 μ L Platinum Taq DNA polimerase High Fidelity (5U. μ l⁻¹) (Invitrogen) e 3 μ L de DNA (diluído 3x). As condições de PCR foram uma desnaturação inicial a 95°C por 5 min., seguida de 35 ciclos a 95°C por 1 min., 50°C por 45 seg., 72°C por 45 seg., e extensão final a 72°C por 7 min.. Um volume de 5 μ L dos produtos de amplificação foram submetidos à eletroforese em gel de agarose 1% e a migração foi realizada em tampão Tris-Acetato-EDTA (TAE1X) sob voltagem de 100V por 35 min. O gel foi corado com Syber Safe (Invitrogen) e visualizado em sistema de fotodocumentação Nugenius.

4. Resultados e Discussão

De maneira geral, os kits testados para extração de DNA de latossolo e chernossolo mostraram baixo rendimento na quantidade de DNA obtido, com exceção das extrações E2 e E3 usando o kit FastDNA para as amostras de chernossolo (Figura 1A) com médias que variaram de 55 a 150 ng de DNA por ml. Surpreendentemente, as extrações E2 e E3 deste kit foram as únicas que obtiveram sucesso na extração de todas as amostras de latossolo, mesmo apresentando valores baixos, com médias entre 0,5 e 11 ng de DNA por ml (Figura 1B). O kit PowerSoil só extraiu DNA das amostras de chernossolo, mais efetivamente para as amostras (3 e 4) multi-contaminadas submetidas ao processo de biorremediação (Figura 1C). Para o latossolo, o método de quantificação utilizado não detectou DNA em nenhuma das amostras testadas com o kit PowerSoil (Figura 1D). O kit ZymoBIOMICS mostrou grande variabilidade entre as amostras com rendimento extremamente baixo para ambos os solos testados, com médias que variaram de não detectável a 2,1 ng de DNA por ml (Figura 1D e E). Vale ressaltar que as extrações denominadas E1 são baseadas nos protocolos originais de cada kit testado, enquanto as extrações E2 e E3 são os protocolos modificados.

Os resultados de extração e quantificação mostraram alta correlação com os resultados de amplificação do gene 16S rRNA. Utilizando-se o kit FastDNA, foi possível amplificar as amostras de chernossolo das extrações E1, E2 e E3, sendo E2 e E3 com maior rendimento. Já as amostras de latossolo, mostraram resultados de amplificação positivos para as extrações E2 e E3, sendo E3 aquela com 100% de aproveitamento (Figura 2A e B). Já o kit PowerSoil, embora a quantidade de DNA tenha sido ~10 vezes menor que as obtidas com o kit FastDNA, mostrou amplificação para as amostras de chernossolo (Figura 2C e D), mais significativamente para as amostras 3 e 4 (multi-contaminadas submetidas ao processo de biorremediação), que mostraram maiores quantidades de DNA (Figura 1C). Para as amostras de latossolo, onde não foi possível detectar a presença de moléculas de DNA pelo método usado, não mostraram amplificação nas condições testadas. Os testes com o kit ZymoBIOMICS, apesar de apresentar rendimento extremamente baixo na extração de DNA, mostrou amplificação para algumas amostras de chernossolo e latossolo, principalmente na E2 (Figura 2E e F).

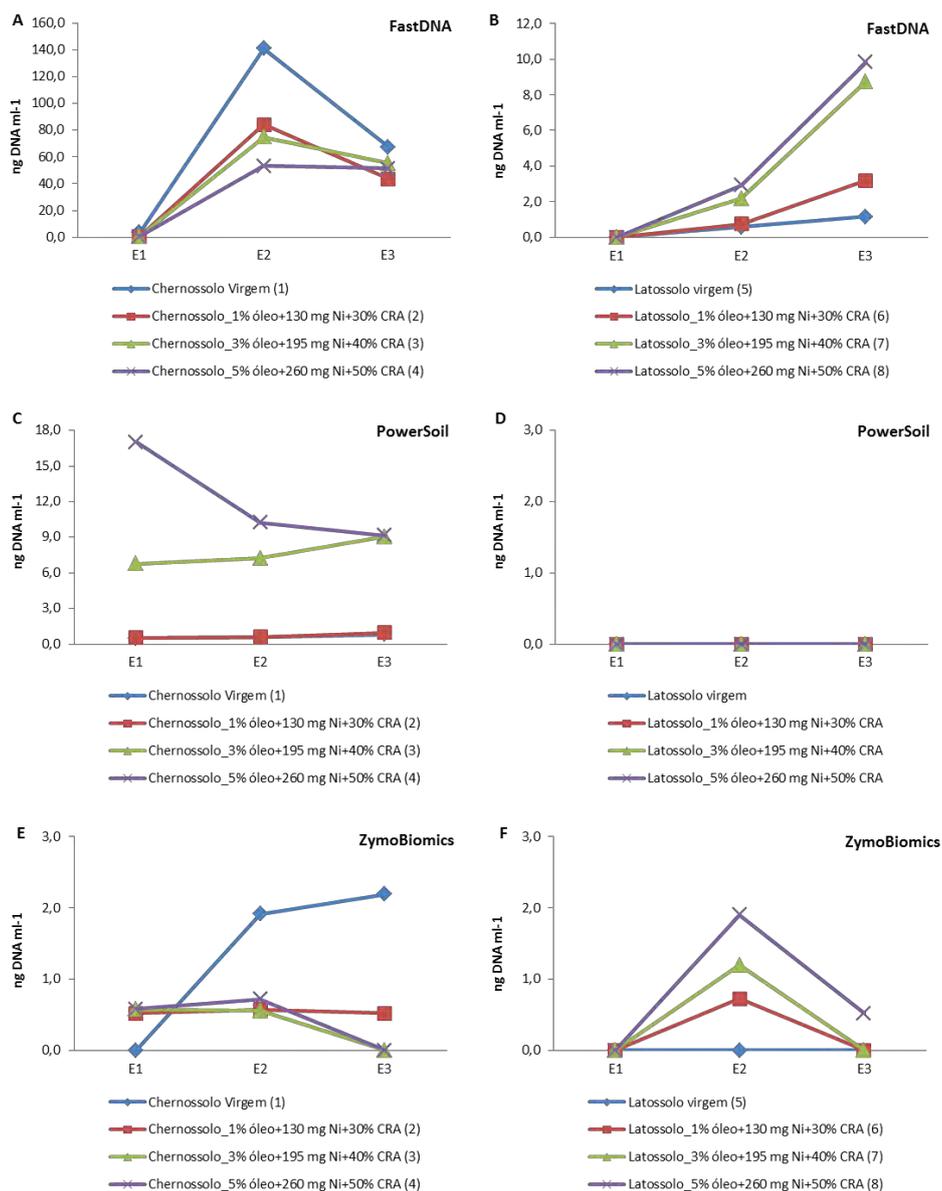


Figura 1. Quantidade de DNA obtido nas extrações sucessivas de chernossolo (1-4) e latossolo (5-8) usando os kits FastDNA, PowerSoil e ZymoBIOMICS. Os valores representam a média de 3 replicatas biológicas de cada amostra. A quantificação das amostras de DNA foi realizada usando Qubit 2.0 fluorometer.

A princípio, havia uma hipótese de que a presença de contaminantes nos solos testados poderia diminuir a eficiência da extração de DNA. Entretanto, não foi possível identificar relação entre os diferentes níveis de contaminação e a quantidade de DNA e a amplificação do gene 16S rRNA. Por outro lado, analisando os resultados simultaneamente, é possível observar que a classe de solo e os protocolos utilizados foram os parâmetros que mais interferiram na eficiência das extrações. As amostras de chernossolo revelaram maiores quantidades de DNA nas extrações E2 e E3 quando comparada com E1, mas este fato não interferiu na amplificação do gene de interesse. Já para as amostras de latossolo, somente foi possível obter DNA e amplificar o gene de interesse nas extrações E2 e E3, com melhores resultados para o kit FastDNA.

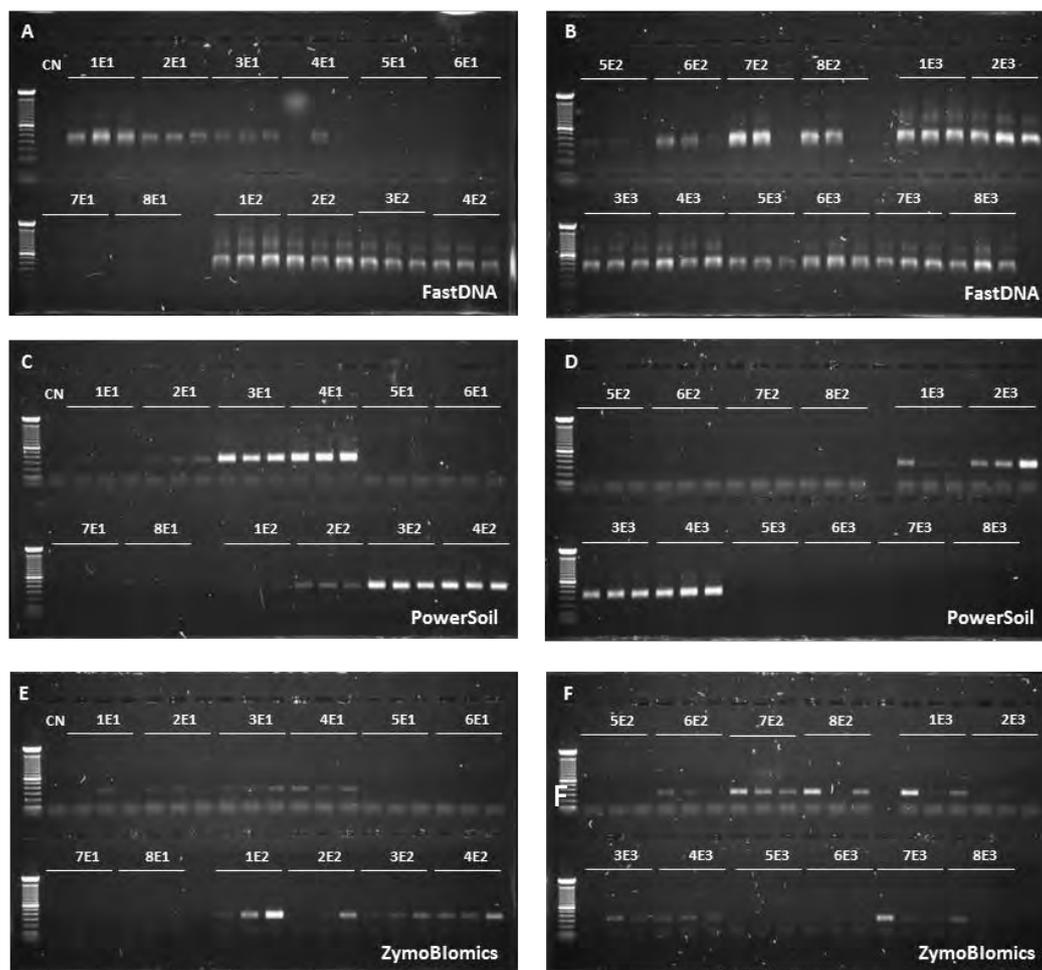


Figura 2. Gel de agarose 1% com os produtos de amplificação do gene 16 rRNA das extrações sucessivas (E1, E2 e E3) de chernossolo (1-4) e latossolo (5-8) usando os kits FastDNA, PowerSoil e ZymoBIOMICS. As amostras foram amplificadas usando triplicata biológica. O marcador molecular utilizado foi 100 pb DNA ladder e as bandas encontram-se na altura de 300 pares de base.

Com base nesses resultados, é possível concluir que a utilização do protocolo original dos kits testados não seria recomendada para solos com as mesmas características que o latossolo usado neste estudo.

Em estudos anteriores, Timóteo (2018), fez a caracterização completa das amostras do horizonte B das duas classes de solos usadas, e mostrou que uma das principais diferenças entre elas, além dos níveis de fertilidade que influencia diretamente na qualidade dos solos e consequentemente na quantidade e diversidade de micro-organismos presentes, é a composição mineralógica. As amostras de latossolo apresentam maiores quantidades de argilominerais 1:1 como a caulinita e óxidos, principalmente de silício, alumínio e ferro, os quais contribuem para o aumento das cargas positivas no solo. Já o chernossolo apresenta baixa quantidade de caulinita e elevados teores de vermiculita, argilomineral 2:1 que favorece o aumento de cargas negativas do solo. Analisando estas informações, é possível observar que as amostras de latossolo utilizadas apresentam em sua composição maior quantidade de minerais com elevada superfície específica, baixa capacidade de troca

catiônica (CTC) e alta probabilidade de apresentar predominância de carga positivas (CTA) determinado pelo potencial Zeta, caracterizando estas amostras como um solo de cargas variáveis. Nessas condições, há maior retenção de ânions, e levando em consideração que o DNA é uma molécula com carga negativa, é provável que após a lise das células, o DNA liberado para o meio fique adsorvido às partículas podendo, assim, ser preservado. A maioria dos estudos usa argilominerais 2:1, como partícula adsorvente, para entender a adsorção do DNA nos solos, no entanto, estes resultados não são suficientes para elucidar o estudo de adsorção de DNA em solos com cargas variáveis. Saiki e Kunito (2010) descrevem diferentes possibilidades de adsorção das moléculas de DNA em constituintes de solos de cargas variáveis. Eles sugerem que a adsorção do DNA depende de vários fatores, mas está mais relacionada às cargas na superfície dos minerais do que a superfície específica. Desta forma, é provável que estes fatos expliquem a necessidade de 2 e/ou 3 etapas de lise mecânica sucessivas para liberação de DNA das amostras de latossolo testadas. No entanto, novos ensaios e análises precisam ser realizados para comprovação desta hipótese.

5. Conclusão

- Os kits comerciais utilizados para extração de DNA de amostras de solos devem ser criteriosamente selecionados, uma vez que a eficiência de extração varia em função da composição física, química e biológica dos solos.
- Em análises independentes de cultivo, os tipos de minerais presentes nos solos podem reter moléculas de DNA durante as etapas de lise e, conseqüentemente, subestimar a comunidade microbiana presente nas amostras.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Centro de Tecnologia Mineral, CETEM, pela disponibilização da infraestrutura para condução dos experimentos e análises e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa concedida para desenvolvimento do projeto. Agradecemos também a Dayse Mirella Oliveira Timóteo por ceder as amostras de solos para realização deste trabalho.

7. Referências Bibliográficas

- DIMITROV, M.R.; VERAART, A.J.; DE HOLLANDER, M.; SMIDT H.; VAN VEEN J.A.; KURAMAE E.E. Successive DNA extractions improve characterization of soil microbial communities. **Peer Journal**, v.5:e2915, 2017.
- DANGI, A. K.; SHARMA, B.; HILL R. T.; SHUKLA P. Bioremediation through microbes: systems biology and metabolic engineering approach, **Critical Reviews in Biotechnology**, v.9, p.1-20, 2018.
- SAEKI, K.; KUNITO, T. Adsorptions of DNA molecules by soils and variable-charged soil constituents. In **Current Research Technology and Education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology**, edited by Mendez-Vilas A. pp 188-195, 2010.

Utilização de resíduos de rochas ornamentais como Ecofíler de concreto autoadensável

Stone waste as Eco-filler for Self-Compacting Concrete

Fábio Conrado de Queiróz

Bolsista PCI, Tecnólogo em Construção Civil, *M.Sc.*

Núria Fernández Castro

Supervisora, Engenheira de Minas, *M.Sc.*

Resumo

Os resíduos finos da industrialização de rochas ornamentais podem se constituir em matérias primas secundárias para a construção civil. Nesse âmbito e, em cooperação internacional entre o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), o Instituto Internacional do Mármore (I.S.I.M, Itália) e a Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), está sendo testado seu uso como fíler de concreto autoadensável. Os resultados preliminares mostram que o uso de 50 kg/m³ de resíduo de mármore não afeta as propriedades do concreto, apresentando valores semelhantes aos de um concreto padrão e que não há desenvolvimento de reação álcali-agregado com fíler de resíduo de mármore nem com fíler de resíduo de materiais misturados (com maior conteúdo de resíduos de rochas de origem granítica). Testes com o resíduo misturado e novas misturas com maior conteúdo em resíduo de mármore e outros aditivos estão em andamento, com o objetivo de reduzir o uso de cimento e poder certificar esses resíduos como Ecofilers para a indústria da construção civil.

Palavras chave: resíduos de rochas ornamentais, concreto autoadensável, ecofíler.

Abstract

Natural stones wastes can constitute secondary raw materials for the building industry. Aiming at it, and by means of an international cooperation project between the Centre for Mineral Technology – CETEM, the International Marble Institute (*Istituto Italiano del Marmo* – I.S.I.M) and the Brazilian Association of Portland Cement – ABCP, the use of stones processing waste as Eco-filler in Self-compacting Concrete – SCC is being tested. For that, 24 samples were collected at stones wastes landfills. Some characteristics of the wastes were first determined: grain-size distribution, real density, and chemical and mineralogical composition. Two of them, are being tested in ABCP laboratories regarding their possible use as Eco-filler. The results, by now, showed that there was no alkali-aggregate reaction for neither of the samples, one representative of siliceous mixed materials (granite) and the other of the carbonate materials (marble) and that initial characteristics of the concretes tested (with 50 kg/m³ of marble waste) were acceptable. Further experiments are being made with mix composition variations.

Key words: natural stones wastes, self-compacting concrete, Eco-filler.

1. Introdução

Na industrialização das rochas ornamentais, são produzidos resíduos de granulometria muito fina, constituídos, em sua maior parte, de pó-de-rocha e, em muito menor medida, de resíduos de insumos utilizados no processo. A quantidade gerada corresponde a mais de 25% do volume dos blocos processados (SOUZA *et al.*, 2012) e, considerando que, em 2017, foram processados 152 Mt de rochas ornamentais no mundo (MONTANI, 2018), pode-se estimar uma produção de resíduos finos de seu processamento próxima a 40 Mt para esse ano. No Brasil, foram processadas mais de 7 Mt de rochas e gerados ao redor de 2 Mt de resíduos finos em 2017 (MONTANI, *op. cit.*). O aproveitamento desses resíduos na indústria da construção civil tem sido muito estudado no âmbito acadêmico, tendo se comprovado a viabilidade técnica de seu uso na obtenção de diversos produtos como cerâmica (GADIOLI *et al.*, 2012; AGUIAR *et al.*, 2014), porcelanas e vidros (TORRES *et al.*, 2003; BABISK, 2009), lã mineral (ALVES, 2008), agregados leves (F.-C. CHANG *et al.*, 2010), e concretos e artefatos de cimento (FAJARDO, 2005; ALMEIDA *et al.* 2005; BINICI *et al.*, 2008, FREIRE *et al.* 2010). Pelas suas características granulométricas e mineralógicas, os resíduos do corte e polimento de mármore e granitos comerciais agem como fílers (aditivos minerais) no concreto, melhorando suas propriedades e até podendo substituir parte do cimento (BACARJI *et al.*, 2013). O concreto autoadensável (CAA) é um tipo de concreto que se autocompacta por seu próprio peso, sem necessidade de vibração e apresenta fluidez suficiente para ser bombeado, alcançando alta resistência com poucos dias de cura. Por esses motivos é muito utilizado atualmente na construção civil. Nesse tipo de concreto, utilizam-se diversos aditivos minerais e superplastificantes, de forma a se obter um concreto coeso, porém fluido, que permita preencher as estruturas no local de aplicação. Diversos autores (ELYAMANY *et al.*, 2014; BARROS, 2008) estudaram o uso de pó de granito e mármore como aditivos minerais para o CAA, com excelentes resultados. Com o intuito de efetivamente levar para a indústria soluções para o uso dos resíduos do corte e polimento de rochas ornamentais iniciou-se, em 2016, um projeto de cooperação internacional entre o Instituto Internacional do Mármore (IS.I.M, Itália), a Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP) e o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) e que objetiva de certificar seu uso em concreto autoadensável e disseminá-lo entre os associados a ABCP. Na primeira etapa deste projeto foram coletadas e caracterizadas 20 amostras de resíduos de diversos aterros industriais do sul do Estado do Espírito Santo (QUEIRÓZ *et al.*, 2017). A partir dessa caracterização, foram selecionadas duas amostras para serem testadas nos laboratórios da ABCP quando incorporadas a misturas de concreto autoadensável.

2. Objetivos

Testar a incorporação de resíduos finos do corte e polimento de rochas ornamentais em concretos autoadensáveis, como fíler (Ecofiler), e continuar a caracterização de aterros do Espírito Santo para a elaboração de um mapa de resíduos.

3. Material e Métodos

A partir de informações do Instituto Estadual do Meio Ambiente e Recursos Hídricos (IEMA-ES), Prefeituras e Associações de produtores, em uma etapa anterior (QUEIROZ *et al.*, 2017), foram coletadas e caracterizadas 20 amostras de resíduos de diversos tipos (mármore e calcários, travertinos, granitos comerciais, quartzito e misturadas) e provenientes de diferentes formas de equipamentos e etapas do beneficiamento (serragem em tear convencional, em tear multifio, polimento e misturados). Dentre elas, 100 kg de resíduos do beneficiamento de mármore (CAL 420/1) e 100 kg de mistura de resíduos de beneficiamento de mármore e granitos comerciais (MIX 430), foram enviadas para o laboratório de concreto da ABCP, onde foram desenvolvidos e ajustados traços de concreto autoadensável. Foi realizado o teste de reação álcali agregado para ambas as amostras, pelo método da barra de argamassa (ABNT NBR 15577-4:2009) e testes iniciais em três traços de CAA (dois com 50 kg/m³ de resíduo de mármore como Ecofíler e um padrão sem resíduo - Tabela 1): testes normalizados para concreto fresco, retração na secagem e resistência à compressão do concreto endurecido.

Tabela 1. Traços de CAA testados.

AMOSTRAS DE CONCRETO	PADRÃO (sem filer)	ECOFÍLER 1 50 kg/m ³ resíduo de mármore	ECOFÍLER 2 50 kg/m ³ resíduo de mármore
Componentes	Massa bruta (g)	Massa bruta (g)	Massa bruta (g)
Cimento CII E 40	8.393 g	10.071 g	
Cimento CPV			10.071 g
Areia natural (< 0,6 mm)	14.872 g	17.847 g	17.847 g
Areia artificial (< 6,3 mm)	9.005 g	10.806 g	10.806 g
Brita (< 12,5 mm)	24.082 g	28.898 g	28.898 g
Ecofíler (resíduo de mármore)		1.531 g	1.531 g
Aditivo 1	50 ml	60 ml	60 ml
Aditivo 2	109 ml	131 ml	131 ml

Em paralelo, foram coletadas mais quatro amostras de resíduos de aterros do norte do Espírito Santo, onde os resíduos são separados em função da sua cor, para atender a uma recente instrução normativa do IEMA (IN – 12-N, 2016) e identificadas como Amarelo Norte, Branco Norte, Cinza Norte e Preto Norte. As amostras foram preparadas no Laboratório de Rochas Ornamentais do Núcleo Regional do Espírito Santo do CETEM, o LABRO-NRES, por secagem, desagregação, peneiramento abaixo de 2 mm (10 *mesh*), homogeneização e quarteamento. Foi determinada a composição química por Fluorescência de Raios-X, em espectrômetro WDS-2, modelo AXIOS, da marca Panalytical, e a composição mineralógica por Difração de Raios-X pelo método do pó, em equipamento Bruker D4 Endeavour, com software Bruker AXS Diffrac Plus, na Coordenação de Análises Mineraiis – COAMI do CETEM. No NRES foram também determinadas a densidade real, pelo método do picnômetro, e a granulometria em granulômetro laser da marca Malvern, modelo Mastersizer 2000.

4. Resultados e Discussão

A granulometria das amostras coletadas é semelhante, com um d_{10} de 2, 2 a 3,8 μm , $d_{50} \approx 22 \mu\text{m}$ e d_{90} variando entre 50 e 120 μm . Os valores encontrados para as amostras branca, amarela, cinza e preta também se encontraram nos intervalos acima, com um ligeiro aumento na percentagem de material $< 0,075 \text{ mm}$ a respeito dos outros resíduos, o que pode se dever à maior contribuição de resíduos da serragem com fio diamantado. As densidades variaram entre 2,622 g/cm^3 e 2,941 g/cm^3 e a composição química de todas as amostras encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2. Composição química de todos os resíduos.

AMOSTRA	Composição química (% de óxidos)										
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	PPC
MIX 422	3,20	1,50	15,80	60,80	0,44	< 0,1	3,70	4,60	0,72	7,40	1,40
MIX 423	4,70	1,60	19,70	56,40	0,32	4,50	3,90	0,76	6,20	0,23	1,20
MIX 424	3,90	1,50	17,70	61,00	0,35	4,00	3,70	0,69	5,20	0,12	1,30
MIX 425	4,10	1,90	18,10	57,30	0,42	3,90	4,20	0,83	7,70	0,16	0,85
MIX 427/3	3,30	2,00	14,60	67,80	0,21	3,20	2,70	0,41	3,50	< 0,1	2,00
MIX 428/1	3,50	1,50	14,70	66,50	0,29	< 0,1	3,20	3,80	0,62	5,80	1,50
MIX 430	3,50	1,60	16,50	61,50	0,38	0,11	3,60	3,40	0,70	7,10	1,20
MIX 431	3,30	3,50	15,50	58,70	0,42	0,13	3,20	5,30	0,77	4,50	4,30
MIX 434	3,60	1,60	16,60	61,60	0,41	0,13	3,60	4,20	0,71	6,40	0,69
MIX 435	3,30	1,70	16,20	62,70	0,35	< 0,1	3,60	3,80	0,62	5,80	1,50
MIX 440	2,80	4,70	13,20	46,50	0,33	< 0,1	2,80	12,40	0,57	4,70	11,60
MIX 441	4,40	1,60	19,40	59,30	0,37	< 0,1	4,60	3,60	0,77	4,00	1,10
MIX 442	3,80	1,60	17,00	59,70	0,39	< 0,1	3,90	4,30	0,73	6,50	1,40
SIL 420/4	3,20	2,00	15,80	58,50	0,43	0,23	3,50	4,60	0,67	8,00	2,60
CAL 420/1	0,16	21,10	0,60	5,80	< 0,1	< 0,1	< 0,1	29,10	< 0,1	0,12	42,70
TRA 420/3	< 0,1	21,60	0,31	4,80	< 0,1	< 0,1	< 0,1	29,80	ND	< 0,1	43,20
M+F 420/2	1,40	12,50	5,80	27,20	< 0,1	< 0,1	1,10	21,60	< 0,1	0,65	29,30
MLA 427/1	3,40	1,40	16,40	64,20	0,23	3,70	3,20	0,50	5,70	< 0,1	0,82
MFI 427/2	3,5	0,79	14,4	72,8	0,16	3,3	1,5	0,34	2,1	< 0,1	0,76
QZT 439	<0,1	<0,1	<0,1	99,4	ND	ND	<0,1	0,14	<0,1	<0,1	0,22
BRN 528	3,90	0,38	15,60	72,80	0,13	-	4,00	1,30	0,18	1,40	0,36
AMN 528	3,10	0,60	14,40	73,80	0,16	-	4,10	0,96	0,22	1,60	1,10
CZN 528	3,10	0,61	15,20	67,40	0,21	-	4,30	2,90	0,36	5,40	0,44
PRN 528	3,50	5,00	18,90	51,11	1,30	-	1,60	6,20	2,40	9,50	0,34

MIX – todos os tipos de rocha e processo; SIL – silicáticas, todos os processos; CAL – carbonáticas; TRA – travertinos; M+F – mármore e feldspato; MLA – serragem em tear de lâminas de aço; MFI – serragem em multifio diamantado; QZT - quartzito; BRN – resíduos brancos do norte do estado; AMN – resíduos amarelos do norte do estado; CZN – resíduos cinza do norte do estado; PRN – resíduos pretos do norte do estado.

Pode-se observar que os resíduos cortados em tear convencional (de lâminas de aço, com granalha) apresentam maiores teores de ferro, o que pode se dever à contribuição dos insumos e à própria composição da rocha, pois, rochas mais máficas, com menor conteúdo em quartzo e, por isso, menos abrasivas (ou macias, em termos do setor) são serradas em teares convencionais enquanto que os teares de fio diamantado (embora já estejam substituindo os convencionais) ainda serram mais materiais com maior conteúdo em quartzo, mais abrasivos (ou duros nos termos do setor). A separação dos resíduos por cores, mesmo que de forma visual, parece interessante para separar resíduos com maior conteúdo em ferro, já que os minerais com maior conteúdo nesse elemento são os máficos ou escuros. As duas amostras selecionadas e em teste na ABCP foram a MIX 430 (densidade 2,773 g/cm³, 85,72% < 0.075 mm) e CAL 420/1 (densidade 2,766 g/cm³, 89,67% < 0.075 mm) e composição química mostrada na Tabela 2. Não foi observada reação álcali-agregado, pelo método acelerado de barras de argamassa (ABNT NBR 15577- 4:2009) para nenhuma das misturas com resíduos (traços definidos pela equipe da ABCP) em comparação ao traço padrão da ABCP (Tabela 3). Embora ainda deva ser realizado o teste de longo prazo é interessante notar o bom resultado obtido com o resíduo de mistura de granitos comerciais, para o qual poderia se ter esperado o desenvolvimento da reação por causa dos minerais que compõem esses resíduos. De fato, os resultados foram ainda melhores que os do resíduo de materiais carbonáticos. Isso pode ser devido ao pequeno tamanho das partículas que, ao ocupar os vazios do concreto, inibem o desenvolvimento da reação álcali-agregado, inclusive quando os finos são reativos (OLIVEIRA, 2017).

Tabela 3. Resultados do ensaio acelerado de reação álcali-agregados - ABNT NBR 15577-4:2009.

Idade	Variação dimensional média (%)		
	Padrão	Res. mármore	Res.granito
2 dias	0,010	0,010	0,010
5 dias	0,020	0,020	0,020
7 dias	0,020	0,020	0,020
9 dias	0,030	0,030	0,020
12 dias	0,040	0,040	0,020
14 dias	0,050	0,050	0,030
16 dias	0,050	0,050	0,030
19 dias	0,060	0,060	0,030
21 dias	0,060	0,060	0,030
23 dias	0,080	0,070	0,040
28 dias	0,090	0,080	0,040

Os resultados da retração na secagem, propriedades em estado fresco e resistência à compressão dos CAA com resíduo de mármore e do padrão da ABCP são mostrados nas Tabelas 4, 5 e 6 abaixo.

Tabela 4. Retração na secagem variação no comprimento (%) (*Standard Test Method for Length Change of Hardened Hydraulic-Cement Mortar and Concrete - ASTM C 157:2014*).

Idade	SEM FÍLER	ECOFÍLER 1	ECOFÍLER 2
7 dias	+ 0,009	+ 0,009	+ 0,005
14 dias	- 0,017	- 0,019	- 0,019*
28 dias	- 0,036	- 0,041	- 0,033

* Medido no 15º dia por motivos operacionais

Tabela 5. Propriedades dos concretos em estado fresco.

Propriedades	SEM FÍLER	ECOFÍLER 1	ECOFÍLER 2
Densidade (g/cm ³)	2,454	2,475	2,460
Conteúdo em ar (%)	1,4	1,4	1,3
Abatimento - <i>Slump Flow</i> (mm)	750	700	750
T ₅₀₀ (s)	2,8	5	3

Tabela 6. Resultados da resistência à compressão (MPa).

Idade	SEM FÍLER	ECOFÍLER 1	ECOFÍLER 2
24 horas	0,9	-	4,3
3 dias	34,3	35,8	39,8
7 dias	42,2	43,9	40,4
28 dias	53,6	55,0	49,2

5. Conclusão

Os resíduos finos do corte e polimento de rochas ornamentais, constituídos basicamente de pó-de-rocha, e gerados em grandes quantidades (estimadas em 2 Mt anuais) podem ser considerados como matéria prima secundária (ou alternativa) para a indústria da construção civil no Brasil, conforme demonstram diversos estudos. Porém, para que isso aconteça, de fato, deve ser dada uma garantia ou certificação de que o uso desses resíduos não gerará problemas técnicos ou ambientais nas edificações ou obras, bem como deverá se facilitar a localização das possíveis fontes dessa matéria prima secundária, para a melhor decisão futura de uso, em função dos altos custos de transporte no país. Esses são os objetivos deste projeto de cooperação internacional CETEM-IS.I.M-ABCP: certificar o uso dos resíduos de rochas ornamentais para diversos produtos da construção civil e elaborar um mapa desses resíduos. Até agora foram caracterizados 14 aterros industriais e 24 amostras de resíduos de diversos tipos de rochas, processos e misturados e duas amostras estão sendo testadas na ABCP quanto à possibilidade de seu uso como fíler (Ecofíler) de concreto autoadensável. Os resultados, até agora, mostram que o uso de 50 kg/m³ de ecofíler de resíduos de mármore não afetam às propriedades do concreto e destaca-se, isso sim, o bom resultado obtido quanto à reação álcali-agregado, tanto para resíduos de mármore quanto misturados (maioria de materiais silicáticos), melhor que o do concreto de

referência e que era a maior preocupação inicial quanto ao uso destes resíduos. Embora não tenha sido totalmente comprovado ainda que o uso destas adições minerais melhore as características do concreto, como se espera pela experiência da Itália (IS.I.M.), o trabalho está em andamento e novas misturas e outros aditivos estão sendo testados junto à ABCP. Os resultados das propriedades do concreto fresco e do endurecido foram similares aos do concreto padrão, mesmo tendo se utilizado traços conservadores quanto ao conteúdo em resíduos. Na etapa agora iniciando serão testadas as misturas com resíduo de granito, uma nova com 75 kg/m³ de resíduo de mármore e o uso de um outro aditivo superplastificante buscando melhorar as características e reduzir o uso de cimento.

6. Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq pela bolsa concedida, ao CETEM e aos aterros pela infraestrutura e apoio nas análises, aos parceiros Paolo Marone (IS.I.M), Rubens Curti, Rubens Monge e Ana Sílvia Silveira (ABCP) pelas orientações, a Riccardo (Chimica Edile) pelo entusiasmo e a Caroline Oliveira, aos técnicos da ABCP e aos colegas do NRES pelas contribuições ao trabalho, em especial a Leo Cattabriga, Carlos Eduardo, Elton, Hieres, Saulo, Millena e Flávio.

7. Referências Bibliográficas

- AGUIAR, M.C., GADIOLI, M.C.B., BABISK, M.P., CANDIDO, V.S., MONTEIRO, S. N., VIEIRA, C.M.F. Clay ceramic incorporated with granite waste obtained from diamond multi-wire sawing technology. **Materials Science Forum** Vols. 775-776 (2014) pp 648-652. Trans Tech Publications, Switzerland: 2014. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.775-776.648
- ALMEIDA, N., BRANCO, F., SANTOS, J.R. Recycling of Stone slurry in industrial activities: application to concrete mixtures. **Building and Environment** 42 (2007) pp. 810-819. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.buildenv.2005.09.018
- ALVES, J.O. **Processo de reciclagem de escória de aciaria e do resíduo de corte de granito visando a produção de lâ mineral**. 2008. 100 f. il. Dissertação (Mestrado) – REDEMAT. Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais (Brasil).
- BABISK, M.P.. **Desenvolvimento de vidros sodo-cálcicos a partir de resíduos de rochas ornamentais**. 2009. 90 f. il. Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro (Brasil).
- BACARJI, E., TOLEDO FILHO, R. D., KOENDERS, E. A .B., FIGUEIREDO, E. P., LOPES, J. L. M. P. Sustainability perspective of marble and granite residues as concrete fillers. **Construction and Building Materials** 45 (2013) pp 1 -10. Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.03.032>.
- BARROS, PEDRO GUSTAVO DOS SANTOS. **Avaliação das propriedades de durabilidade do concreto auto-adensável obtido com resíduo de corte de mármore e granito**. 2008. 101 f. : il. .Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil : Estruturas) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió (Brasil).

- BINICI, H., SHAH, T., AKSOGAN, O., KAPLAN, H. Durability of concrete made with granite and marble as recycle aggregates. **Journal of Materials Processing Technology** 208 (2008) pp 299-308. Elsevier. B.V. doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.12.120.
- ELYAMANY HAFEZ E., ELMOATY M., ELMOATY A, BASMA MOHAMED. Effect of filler types on physical, mechanical and microstructure of self compacting concrete and Flow-able concrete - **Alexandria Engineering Journal** (2014) 53, 295-307 - <http://dx.doi.org/10.1016/j.aej.2014.03.010>.
- FAJARDO, B. F. **Aproveitamento de dois resíduos industriais – pó do corte do granito e catalisador do craqueamento do petróleo – na fabricação de elementos construtivos estruturais**. 2005. Dissertação (Mestrado em ciências em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).
- F-C. CHANG, M-Y. LEE, S-L. LO, J-D. LIN. Artificial aggregate made from waste stone sludge and waste silt. **Journal of Environmental Management** 91 (2010) pp 2289-2294. Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.jenvman.2010.06.011.
- FREIRE, L. C.; CASTRO, N. F.; SILVEIRA, L. L. L. Aproveitamento dos resíduos de lavra e beneficiamento de rochas ornamentais. In: Jornada PCI do CETEM, 2., Rio de Janeiro. **Anais...**Rio de Janeiro: CETEM, 2010.
- GADIOLI, M.C.B., AGUIAR, M.C., PAZETO, A.A., MONTEIRO, S.N., VIEIRA, C.M.F. Influence of the Granite Waste into a Clayey Ceramic Body for Rustic Wall Tiles. **Materials Science Forum** Vols. 727-728 (2012) pp 1057-1062. Trans Tech Publications, Switzerland: 2012. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.727-728.1057
- MONTANI, CARLO. **XXIX Rapporto marmo e pietre nel mondo 2018**. Carrara (Itália): Aldus Casa di Edizione In Carrara, 2018. 326 p. 2 v.
- OLIVEIRA, M. A., **Finos de agregados reativos na minimização da reação álcali-agregado**. 2017. 136 f. il. Dissertação (Mestrado) – Núcleo de Geotecnia. Escola de Minas. Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais (Brasil).
- QUEIRÓZ, F. C.. CASTRO, N. F. Incorporação de resíduos de beneficiamento de rochas ornamentais em concreto autoadensável como Ecofiller. In: Jornada PCI do CETEM, 6., Rio de Janeiro. **Anais...**Rio de Janeiro: CETEM, 2017.
- SOUZA, D. V.; VIDAL, F. W. H.; FERNÁNDEZ CASTRO, N.; Estudo comparativo da utilização de teares multilâmina e multifio no beneficiamento de rochas ornamentais. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 20., Rio de Janeiro. **Anais...**Rio de Janeiro: CETEM, 2012.
- TORRES, P., FERNANDES, H.R., AGATHOPOULOS, S., TULYAGANOV, D.U., FERREIRA, J.M.F. Incorporation of granite cutting sludge in industrial porcelain tile formulations. **Journal of the European Ceramic Society** 24 (2004) 3177–3185. Elsevier Ltd, 2003. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2003.10.039.

Estudo pré-normativo de ensaios de caracterização tecnológica para rochas aglomeradas

Standardization of technological characterization tests for agglomerated stones

Abiliane de Andrade Pazeto

Bolsista PCI, Tecnóloga em Rochas Ornamentais, D.Sc.

Francisco Wilson Hollanda Vidal

Supervisor, Engenheiro de Minas, D.Sc.

Resumo

As rochas aglomeradas têm hoje enorme importância na construção civil. Como materiais de construção, é de suma importância determinar as propriedades físico-mecânicas desses novos materiais, a fim de certificar se as mesmas atendem ao desempenho necessário em serviço. No entanto ainda não existe no corpo de normas brasileiro nenhuma norma específica para as rochas aglomeradas. O objetivo desse trabalho foi realizar ensaios de índices físicos, resistência à compressão, resistência à flexão e resistência ao impacto com base na norma europeia 14617 e sugerir adaptações na metodologia a fim de desenvolver normas brasileiras específicas para rochas aglomeradas. Foram encontrados bons resultados para os ensaios de resistência à flexão e resistência ao impacto, com pequena dispersão de valores e incertezas padrão baixas em relação à média. Por outro lado, os ensaios de determinação da densidade aparente e resistência à compressão necessitam ser repetidos, dado inconformidades encontradas na execução da metodologia.

Palavras chave: rochas aglomeradas, caracterização tecnológica, normalização.

Abstract

Nowadays agglomerated stones have enormous importance in construction industry. As building materials, it is of utmost importance to determine the physical-mechanical properties of these new materials in order to ensure that they meet the performance required in service. However, there is no specific standard for agglomerated stones in the Brazilian body of standards. The objective of this work was to perform tests of physical indexes, compressive strength, flexural strength and impact resistance based on the European standard 14617 and to suggest adaptations in the methodology in order to develop specific Brazilian standards for agglomerated stones. It were found good results for flexural strength and impact strength tests, with low dispersion of values and standard uncertainties lower than the mean. On the other hand, the tests for determination of the bulk density and compressive strength need to be repeated, given nonconformities found in the execution of the methodology.

Key words: agglomerated stones, technological characterization, standardization.

1. Introdução

As rochas aglomeradas, conhecidas comercialmente como “superfícies de quartzo” têm se tornado a principal concorrente da rocha natural para o acabamento em obras civis. Somente em 2017, as importações brasileiras desses materiais somaram US\$ 39 milhões (CHIODI FILHO, 2018), 25% a mais que o ano anterior (MONTANI, 2017). No estado do Espírito Santo, maior produtor e exportador de rochas naturais do país, já existe em operação uma fábrica de superfícies de quartzo e dois centros de distribuição.

De acordo com a norma EN 14618 (ASSOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN, 2011), define-se como rocha aglomerada o produto manufaturado em processo industrial a partir de uma mistura de agregados (geralmente quartzo em uma ampla faixa granulométrica), aditivos e aglutinantes, sendo que estes podem ser resina, cimento hidráulico ou uma mistura de ambos. As principais aplicações das rochas aglomeradas se dão em pias, bancadas e revestimento de áreas úmidas.

Dada a grande aceitação comercial desses materiais no mercado, um grande número de estudos vem sendo desenvolvido para produzir as rochas aglomeradas utilizando resíduos do beneficiamento de rochas naturais (AGUIAR et al., 2016; BARANI; ESMALI, 2016; DEMARTINI et al., 2018; RIBEIRO et al., 2017). Tais estudos demonstraram resultados técnicos promissores, além de ser uma alternativa muito interessante do ponto de vista econômico e sustentável, pois substituem os agregados naturais necessários à fabricação das rochas aglomeradas convencionais com grande potencial para geração de receita.

Como materiais de construção, é de suma importância determinar as propriedades físico-mecânicas das rochas aglomeradas, a fim de certificar se as mesmas atendem ao desempenho necessário em serviço. As características tecnológicas das rochas são obtidas por meio de análises e ensaios, executados segundo procedimentos rigorosos estabelecidos por organismos de normalização (MENDES & VIDAL, 2002). No entanto, ainda não existe no corpo de normas brasileiro nenhuma metodologia de ensaio específica para rochas aglomeradas, tampouco uma norma que estabeleça requisitos mínimos para o emprego desses materiais com fins ornamentais ou de revestimento, desfavorecendo os especificadores quanto à correta aplicação desse produto em edificações, e aos consumidores quanto aos parâmetros para definir sua escolha.

Além disso, nos últimos anos a construção civil brasileira vem passando por uma grande mudança nos seus parâmetros de qualidade e passou a estabelecer exigências de conforto e segurança em imóveis residenciais por meio da NBR 15.575 - Desempenho de Edificações Habitacionais (ABNT, 2013). Esta é a primeira norma a tratar da qualidade dos produtos da construção civil, bem como a sua utilização pelos consumidores. A norma associa a qualidade de produtos ao desempenho na habitação, incluindo o conhecimento do comportamento em uso dos materiais e trouxe reflexos para o setor brasileiro de rochas no que tange a caracterização de seus produtos.

2. Objetivos

Realizar, com base no pacote de normas europeu EN 14617, ensaios de índices físicos, resistência à compressão, resistência à flexão e resistência ao impacto, e sugerir adaptações na metodologia a fim de desenvolver normas brasileiras específicas para rochas aglomeradas.

Como objetivo específico, efetuar tratamento estatístico dos dados para correções e alterações na metodologia a fim de se conseguir índices de confiança de 95%.

3. Material e Métodos

Os ensaios de caracterização tecnológica foram realizados no Laboratório de Rochas Ornamentais - LABRO/NR-ES com uma rocha aglomerada de nome comercial Branco Absoluto, produzida no norte do estado do Espírito Santo. Por tratar-se de um estudo experimental, sem nenhum dado anterior, definiu-se um tamanho de amostra piloto de $n=50$ para todos os ensaios. Após o ensaio piloto, o tamanho de amostra pode ser ajustado utilizando-se a Equação 1:

$$n = \left(\frac{Z_{\alpha/2} \cdot s}{E} \right)^2 \quad (1)$$

Em que: $Z_{\alpha/2} = 1,96$ e corresponde ao nível de confiança de 95% estabelecido, s é o desvio padrão amostral e E é a margem de erro admitida.

O ensaio de resistência à compressão foi realizado segundo as diretrizes da EN 14617-15 (AENOR, 2006). Os corpos de prova de formato cúbico foram obtidos por meio da colagem de 3 peças de 60 x 60 mm, utilizando a mesma resina poliéster presente na composição da rocha aglomerada (Figura 1). A resistência à compressão foi determinada em prensa hidráulica Forney, modelo F-502F-CPILOT, com capacidade de 2.000 kN e taxa de carregamento de 1 MPa/s.

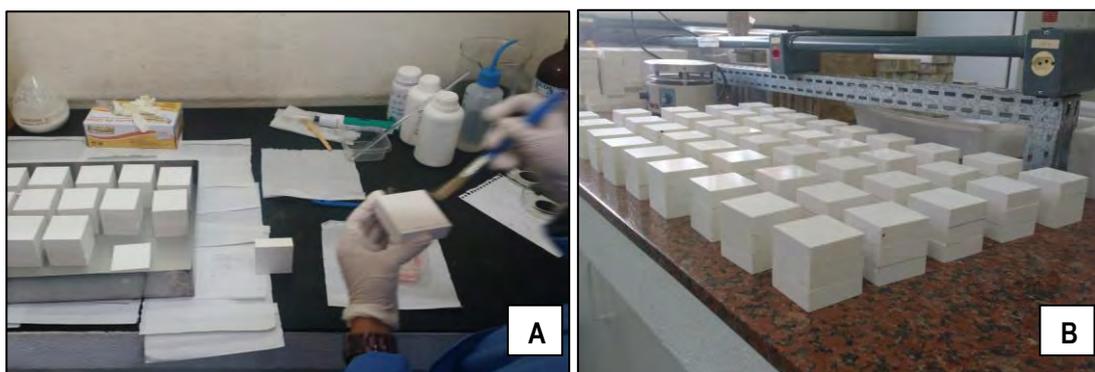


Figura 1. A) Colagem e B) corpos de prova prontos para ensaio de resistência à compressão.

Para o ensaio de resistência à flexão foram utilizados corpos de prova de 200 x 50 x 30 mm. A faixa nominal da prensa hidráulica discriminada anteriormente foi alterada para 50 kN, com uma taxa de carregamento de 0,5 MPa/s conforme a EN 14617-2 (AENOR, 2008).

A determinação da densidade aparente e porosidade do material estudado foram efetuadas em uma balança Marte Científica, modelo AD 2000, seguindo a norma EN 14617-1 (AENOR, 2013).

Por sua vez, a resistência ao impacto foi determinada no aparelho de impacto de corpo duro registrado sob o número NRES 000371 seguindo as diretrizes da EN 14617-9 (AENOR, 2005).

Para conhecer as incertezas dos ensaios calcularam-se, a partir dos resultados obtidos, as médias, os desvios padrão, as incertezas padrão correspondentes às medições ("Tipo A") e as incertezas padrão associadas à calibração dos equipamentos e instrumentos ("Tipo B") utilizados. A análise de incertezas está em conformidade com o guia para a expressão da incerteza de medição - GUM 2008 (INMETRO, 2012).

4. Resultados e Discussão

As Figura 2 e 3 comparam os resultados dos ensaios de caracterização tecnológica obtidos para o Branco Absoluto com duas rochas aglomeradas bem aceitas no mercado internacional, denominadas Aglomerado S e Aglomerado D, cujas informações foram extraídas de suas respectivas fichas técnicas:

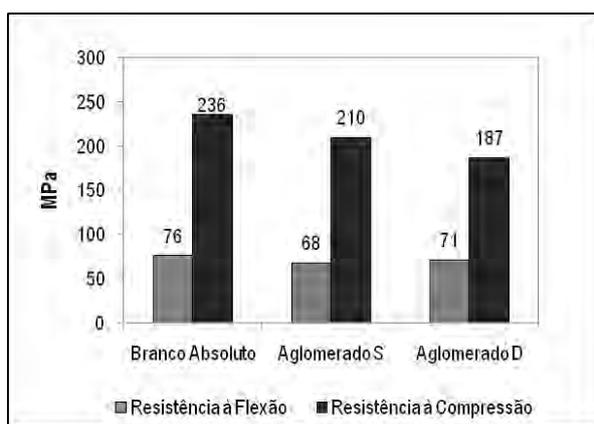


Figura 2. Comparação dos resultados de resistência à flexão e resistência à compressão.

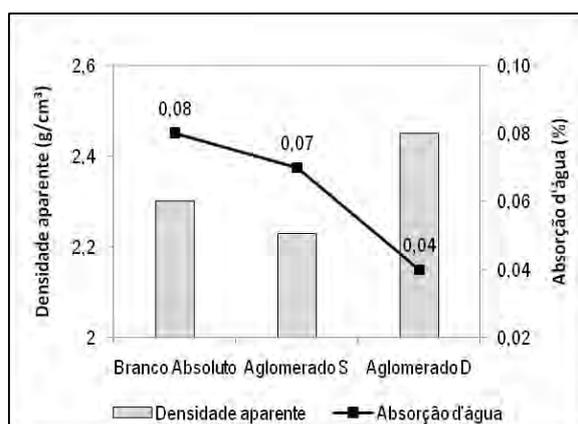


Figura 3. Comparação dos resultados de absorção d'água e densidade aparente.

É possível observar que os valores das propriedades físico-mecânicas encontrados para o Branco Absoluto estão numa faixa similar a das outras duas rochas aglomeradas, o que aponta para uma assertividade do método. Ribeiro, Rodriguez e Vieira (2017) encontraram valores de 2,03 a 2,45g/cm³ para uma rocha aglomerada fabricada com resíduo de mármore e resina poliéster.

A Tabela 1 resume o tratamento estatístico dos dados e a estimativa parcial do cálculo de incerteza da medição associada à metodologia.

Tabela 1. Medidas de posição, dispersão e incertezas parciais dos ensaios de caracterização tecnológica para o Branco Absoluto.

Ensaio	Média	Desvio Padrão	Incerteza Padrão Tipo A	Incerteza Padrão Tipo B
Densidade aparente (kg/m ³)	2.300	93,80	13,267	-
Absorção d'água (%)	0,08	0,03	0,004	-
Resistência à flexão (MPa)	76,16	3,00	0,424	-
Resistência à compressão (MPa)	236,4	15,00	2,121	-
Resistência ao impacto (J)	13	1,05	0,148	-
Equipamento/Instrumento				
Balança	-	-	-	0,023
Prensa hidráulica	-	-	-	Faixa 50kN – 0,049 Faixa 2000kN – 0,075
Paquímetro	-	-	-	0,005

Os ensaios de resistência à flexão, resistência ao impacto e absorção d'água apresentaram bons resultados, com baixa dispersão e incertezas padrão pequenas em relação à média. Utilizando o índice de confiança de 95% e um erro admissível de 2, é possível reduzir o número de corpos de prova para a resistência flexão e resistência ao impacto para n=5.

Por outro lado, apesar dos valores médios encontrados para a densidade aparente e resistência à compressão estarem em acordo com outras rochas aglomeradas do mercado, tais ensaios apresentaram um desvio padrão muito elevado em relação à média. Esses valores, quando utilizados para o ajuste do tamanho da amostra, considerando um intervalo de confiança de 95%, retornam um número ainda maior que o piloto (n=50), evidenciando fortemente a necessidade de se refazer ambos os ensaios.

Analisando a parte experimental, pode-se dizer que, para o ensaio de compressão, a colagem dos corpos de prova implica no aumento da dispersão dos valores, visto que podem ser entendidas como zonas de descontinuidade. Além disso, há a própria heterogeneidade do material, que apesar de reduzida em relação a uma rocha natural, ainda contribui para o espalhamento dos resultados. Quanto à densidade aparente, o memorial de cálculo mostra que a maior dispersão ocorreu em relação à massa submersa, necessária à determinação da densidade. A pesagem dessa massa requer um kit hidrostático, que foi adaptado para atender aos requisitos da EN 14617-1. Houve dificuldade em estabilizar a movimentação dos corpos de prova dentro da água, o que pode ter contribuído para o aumento da dispersão dos valores.

5. Conclusão

A grande dispersão de valores para os ensaios de resistência à compressão evidencia a necessidade de repetir-se o ensaio. Sugere-se utilizar um adesivo diferente para a colagem dos corpos de prova, do tipo epóxi. Além disso, verificou-se na altura da escrita deste trabalho que a EN 14617-15, norma que dá as diretrizes para esse ensaio, encontra-se sob revisão, o que indica que a metodologia pode ser substituída por outra mais confiável. Quanto ao ensaio de determinação da densidade aparente, também será necessário repeti-lo, desta vez adquirindo um kit de pesagem hidrostática mais adequado.

Há a necessidade de calcular-se as incertezas combinadas e expandida para cada ensaio a fim de comprovar a confiabilidade da metodologia adotada antes de adaptá-la e incorporá-la à metodologia brasileira. Esses cálculos já estão previstos na continuidade do presente projeto.

6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida (processo n.º 300221/2018-5), aos técnicos do LABRO/NR-ES e à Guidoni Ornamental Rocks Ltda. pelo acordo de cooperação técnica firmado e doação de amostras.

7. Referências Bibliográficas

AGUIAR, M. C.; SILVA, A. G. P.; GADIOLI, M. C. B. Caracterização de Resíduos de Mármore para Fabricação de Rocha Artificial. In: **Anais** Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2016, Natal -RN. 22º CBECiMat, 2016. p. 939-950.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR ISO/IEC 15.575 - Desempenho de edificações habitacionais. Rio de Janeiro, RJ, 2013.

ASSOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN - AENOR. **UNE-EN 14618** - Piedra aglomerada. Terminología y clasificación, 2011.

_____. **UNE-EN 14617** - Piedra aglomerada. Métodos de ensayo. Parte 2: Determinación de la resistencia a flexión, 2008.

_____. **UNE-EN 14617** - Piedra aglomerada. Métodos de ensayo. Parte 1: Determinación de la densidad aparente y la absorción de agua, 2013.

_____. **UNE-EN 14617** - Piedra aglomerada. Métodos de ensayo. Parte 9: Determinación de la resistencia al impacto, 2005.

_____. **UNE-EN 14617** - Piedra aglomerada. Métodos de ensayo. Parte 15: Determinación de la resistencia a compresión, 2006.

BARANI, K; ESMALI, H. Production of artificial stone slabs using waste granite and marble stone sludge samples. **J. Appl. Physiol.**, v. 110, pp. 135-141, 2016.

- CHIODI FILHO, C. **Balanço das exportações e importações brasileiras de rochas ornamentais em 2017**. ABIROCHAS, Informe 01/2018, 16p.
- DEMARTINI, T. J. C.; RODRIGUEZ, R. J. S.; SILVA, F. S. Physical and mechanical evaluation of artificial marble produced with dolomitic marble residue processed by diamond-plated bladed gang-saws, **Journal of Materials Research and Technology**, v. 7, p. 308-313, 2018.
- INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, Avaliação de Dados de Medição: **Guia para expressão de incerteza de medição** - GUM 2008, Duque de Caxias, RJ: INMETRO/CICMA/SEPIM, 2012, 141 p.
- MENDES, V. A.; VIDAL, F. W. H. Controle de qualidade no emprego das rochas ornamentais na construção civil. **In: Anais III Simpósio sobre Rochas Ornamentais do Nordeste**, Recife, PE. 2002.
- MONTANI, C. **XXVIII Relatório mármores e rochas no mundo 2017 – Dossiê Brasil**. Aldus: Carrara, 2017, 22p.
- RIBEIRO, C. E. G.; RODRIGUEZ, R. J. S.; CARVALHO, E. A. Microstructure and mechanical properties of artificial marble. **Construction and Building Materials**, v. 149, p. 149-155, 2017.
- RIBEIRO, C. E. G.; RODRIGUEZ, R. J. S.; VIEIRA C. M. F. Production of ornamental compound marble with marble waste and unsaturated polyester. In: Yurko J, Zhang L, Allanore A, Wang C, Spangenberg JS, Kirchain RE, et al., eds. **EPD Congress 2014**. Hoboken: John Wiley & Sons. 2014. p. 129-136.

Caracterização de minérios de elementos terras raras por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado utilizando diferentes métodos de digestão

Characterization of rare earth element ores by inductively coupled plasma mass spectrometry using different digestion methods

Lilian da Silva

Bolsista de Capacitação Institucional, Química, M.Sc.

Manuel Castro Carneiro

Supervisor, Químico, D.Sc.

Resumo

Diferentes misturas aquosas: A ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$), B ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$), C ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$), D ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) e E ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) foram avaliadas para a digestão de um material de referência certificado (MRC) de minério de elementos de terras raras (ETRs): DC 86309, antes da sua caracterização por ICP-MS. As digestões foram realizadas em frascos de Teflon semiabertos aquecidos em um bloco de grafite. Os experimentos indicaram que provavelmente ocorreu digestão incompleta e/ou formação de fluoretos insolúveis de ETRs quando HF estava presente nas misturas ácidas (A, B e C), já que recuperações não satisfatórias de todos os dezesseis ETRs foram obtidas para as misturas A e B e de dez ETRs, para a mistura C. Por outro lado, recuperações satisfatórias de quase todos os analitos, exceto Sc, devido provavelmente à interferência espectral, foram obtidas utilizando as misturas D e E, que não continham HF. Sendo assim, a mistura E foi selecionada para a digestão dos demais MRCs: DC 86318, CGL 111, CGL 124, CGL 126 e AMIS 0355 porque continha somente um ácido e apresentava menor risco para o analista. Os resultados obtidos desses MRCs revelaram que a maioria dos analitos apresentaram recuperações satisfatórias, indicando que as misturas ácidas contendo HF poderiam ser substituídas por uma solução de H_3PO_4 para a digestão de amostras geológicas contendo ETRs.

Palavras chave: digestão de minérios, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido fluorídrico, elementos de terras raras.

Abstract

Different aqueous mixtures: A ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$), B ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$), C ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$), D ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) and E ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) were evaluated for the digestion of a certified reference material (CRM) for rare earth element (REE) ore: DC 86309, prior to its characterization by ICP-MS. Digestions were performed in heated, semi-open Teflon flasks in a graphite block. Experiments indicated that incomplete digestion and/or formation of insoluble fluorides of REEs probably occurred when HF was present in the acidic mixtures

(A, B and C), since unsatisfactory recoveries of all sixteen REEs were obtained for mixtures A and B and ten REEs for the mixture C. On the other hand, satisfactory recoveries of almost all analytes except Sc, probably due to interference spectral, were obtained using mixtures D and E containing no HF. Therefore, the E mixture was selected for the digestion of the other CRMs: DC 86318, CGL 111, CGL 124, CGL 126 and AMIS 0355 because it contained only one acid and presented less risk to the analyst. The results obtained from these CRMs showed that most of the analytes presented satisfactory recoveries, indicating that the acidic mixtures containing HF could be replaced by a solution of H_3PO_4 for the digestion of geological samples containing REEs.

Keywords: ores digestion, phosphoric acid, sulphuric acid, hydrofluoric acid, rare earth elements.

1. Introdução

Os elementos terras raras (ETRs) compõem um grupo de elementos químicos da série dos lantanídeos, acrescidos de ítrio (Y) e escândio (Sc), que apresentam comportamentos químicos similares (DE ANDRADE, 2013). As principais fontes de lantanídeos são materiais geológicos e eles podem ser utilizados em diversas aplicações tecnológicas: catalisadores, cristais geradores de *laser*, ímãs permanentes, etc. (JORDENS; CHENG e WATERS, 2013; PINTO; JUNIOR e SAINT'PIERRE, 2012; ZAWISZA *et al.*, 2011). Devido à sua importância para o avanço tecnológico, a determinação rápida e exata das concentrações de ETRs em amostras geológicas tem se tornado cada vez mais requisitada (WHITTY-LÉVEILLÉ *et al.*, 2017).

O ácido fluorídrico é muito utilizado em métodos de digestão ácida para a dissolução de amostras geológicas. Embora seu uso seja essencial para a dissolução de silicatos, ele apresenta alto risco de manipulação (OLIVEIRA, 2018). Além disso, o excesso de HF pode formar fluoretos insolúveis de ETRs (PINTO *et al.* 2012) e/ou co-precipitar ETR com fluoretos insolúveis de elementos de matriz (YOKOYAMA *et al.* 1999).

Ácido sulfúrico também pode ser utilizado com HF para decompor minerais resistentes, como zircão, cromita, monazita e halogenetos que ocorrem naturalmente associados aos ETRs. Esse ácido concentrado é desidratante, levemente oxidante e devido ao seu alto ponto de ebulição (338°C) ele é eficaz na remoção de flúor (MESTER e STURGEON, 2003).

Embora H_3PO_4 seja utilizado com pouca frequência, ele pode dissolver silicatos seletivamente sem atacar o quartzo (DEAN, 1995) e é menos perigoso que o HF (OLIVEIRA, 2018). Entretanto, em análises por ICP-MS, a digestão de matrizes geológicas com H_3PO_4 deve ser utilizada com cautela, uma vez que pode causar erosão dos cones de níquel em concentrações maiores que 1% em solução (MESTER e STURGEON, 2003).

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma das principais técnicas utilizadas para as determinações de ETRs. Essa técnica é muito atrativa para análises de rotina porque apresenta muitas vantagens, quais sejam: capacidade de determinação multielementar, alta sensibilidade ($ng\ L^{-1}$), seletividade, precisão e rapidez (PINTO; JUNIOR e SAINT'PIERRE, 2012). Entretanto, com analisador de massa quadrupolar, apresenta algumas desvantagens, quais sejam: susceptibilidade à contaminação e presença de interferências espectrais. No caso dos ETRs, as interferências existem devido à sobreposição de picos de

massas dos óxidos de lantanídeos que possuem massas mais baixas sobre aqueles que possuem massas mais altas. Entretanto, essas interferências podem ser minimizadas pela utilização de uma célula de colisão ou de reação, dependendo da relação analito/interferente (WHITTY-LÉVEILLÉ *et al.*, 2017).

2. Objetivos

Avaliar diferentes misturas aquosas contendo H_3PO_4 , H_2SO_4 e HF para a digestão de MRCs contendo ETRs por ICP-MS utilizando em frascos de Teflon semiabertos aquecidos em um bloco de grafite com temperatura programável.

3. Materiais e Métodos

Um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) da Agilent modelo 7700x, com célula de colisão, foi utilizado para a determinação de ETRs. Os gases utilizados foram: hélio (99,999%) da White Martins e argônio (99,95%) da Linde. As condições operacionais utilizadas foram: vazão do gás principal (Ar) = 15 L min⁻¹; vazão do gás de diluição (Ar) = 0,3 L min⁻¹; vazão do gás carreador (Ar) = 0,8 L min⁻¹; potência de rádio-freqüência = 1550 W; vazão do gás da célula de colisão (He) = 1 L min⁻¹; padrão interno = 5 µg L⁻¹ Ir e tempo de integração dos isótopos = 100 ms. Os isótopos monitorados foram: ⁴⁵Sc, ⁸⁹Y, ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴¹Pr, ¹⁴⁶Nd, ¹⁴⁷Sm, ¹⁵³Eu, ¹⁵⁷Gd, ¹⁵⁹Tb, ¹⁶³Dy, ¹⁶⁵Ho, ¹⁶⁶Er, ¹⁶⁹Tm, ¹⁷²Yb e ¹⁷⁵Lu. A quantificação foi realizada utilizando calibração externa na faixa de 0,5 a 50 µg L⁻¹ para todos os analitos, e os valores dos coeficientes de determinação (R²) foram maiores que 0,999.

Um bloco de grafite da ODLAB COMPANY, modelo ECOPRE-II com temperatura programável foi utilizado para promover a digestão dos MRCs contidos em frascos semi-abertos de teflon.

Os reagentes utilizados foram: ácido fosfórico (H_3PO_4) P.A, pureza 85% da Alphatec, ácido sulfúrico (H_2SO_4) P.A, pureza 95 - 99% da Vetec, ácido fluorídrico (HF) P.A, pureza ≥ 40% da Honeywell Fluka. Água purificada em sistema Elix-5 e Milli-Q gradiente da Millipore foi utilizada no preparo de todas as soluções. Soluções estoque monoelementares de Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu de 1000 mg L⁻¹ da SpecSol, Brasil, foram utilizadas para o preparo das soluções intermedárias multielementares da curva de calibração. Solução estoque de Ir de 1000 mg L⁻¹ da Ultra Scientific, EUA, foi utilizada para o preparo do padrão interno de concentração final 5 µg L⁻¹. As soluções-padrão da curva de calibração e o padrão interno foram diluídos adequadamente com HNO₃ 2% v/v.

Os MRCs testados foram: NCS DC 86309 e DC 86318 (minérios de terras-raras) da China National Analysis Center for Iron and Steel – CNACIS, CGL 111, CGL 124 e CGL 126 da Central Geological Laboratories (CGL) – Mongolia e AMIS 0355 (pegmatito) da African Mineral Standards.

3.1 Seleção da mistura ácida utilizando o MRC DC 86309

Cinco misturas ácidas (A, B, C, D e E) foram testadas para a digestão do MRC DC 86309. Uma alíquota de aproximadamente 100 mg foi medida no vaso de reação e, em seguida, foram adicionados H₃PO₄, H₂SO₄, HF e H₂O, conforme Tabela 1. A digestão foi realizada com aquecimento em bloco de grafite, utilizando uma rampa de aquecimento de 30 min para alcançar a temperatura de 180°C. Essa temperatura foi mantida por 3 h. Após arrefecimento à temperatura ambiente, o digerido foi transferido quantitativamente para um frasco de polipropileno e o volume foi completado até 50 mL com água. Após a decantação do resíduo, uma alíquota do sobrenadante foi diluída adequadamente com solução de HNO₃ 2% v/v para a determinação analítica dos ETRs por ICP-MS. A concentração de H₃PO₄ na solução analisada por ICP-MS foi ≤ 0,7% v/v. Todas as digestões foram realizadas em triplicata (n = 3).

Tabela 1. Misturas ácidas utilizadas para a digestão do MRC DC 86309

Métodos	H ₃ PO ₄ (mL)	H ₂ SO ₄ (mL)	HF (mL)	H ₂ O (mL)	Total (mL)
A	4	---	2	8	14
B	---	4	2	8	14
C	4	4	2	4	14
D	4	4	---	6	14
E	4	---	---	10	14

3.2 Digestão dos MRCs utilizando a mistura ácida previamente selecionada

Após a seleção da mistura ácida mais adequada, outros cinco materiais de referência (DC 86318, CGL 111, CGL 124, CGL 126 e AMIS 0355) foram submetidos à digestão, seguindo o procedimento descrito no item 3.1.

4. Resultados e Discussão

4.1 Seleção da mistura ácida utilizando o MRC DC 86309

A Tabela 2 apresenta o valor certificado e as recuperações de ETRs obtidas no MRC DC 86309 utilizando diferentes misturas ácidas digestoras (A, B, C, D e E). Recuperações dos analitos entre 80 e 120% foram consideradas satisfatórias (US EPA, 2014). Após as digestões, resíduos gelatinosos foram encontrados nos digeridos obtidos com as misturas que continham HF (A, B e C), enquanto que resíduos sólidos foram obtidos para as demais misturas (D e E).

Recuperações não satisfatórias de todos os dezesseis ETRs foram obtidas para as misturas A e B e de dez ETRs para a mistura C. Escândio apresentou altas recuperações: 251% (A) e 295% (B), provavelmente devido à interferência espectral causada pela espécie poliatômica ²⁹Si¹⁶O⁺. Os demais analitos apresentaram baixas recuperações (≤ 56%), indicando que a digestão dos minerais foi incompleta e/ou ocorreu precipitação de fluoretos de ETRs (Abrão, 1994). Embora Pinto e colaboradores (2012) tenham relatado que a co-precipitação de ETRs com os elementos majoritários da matriz poderia ocorrer, nesse trabalho não foi observada relação

entre as recuperações dos elementos majoritários (Mg, Al e Si) e as recuperações dos ETRs (SILVA e CARNEIRO, 2017). Recuperações não satisfatórias ($\leq 73\%$) de 5 analitos (Y, La, Ce, Pr, Nd e Sm) também foram obtidas para a mistura C. Esses resultados revelaram que em todas as misturas contendo HF (A, B e C), ocorreram baixas recuperações de pelo menos 31 % dos ETRs. Provavelmente, a adição desse reagente (HF) causou digestão incompleta e/ou formação de fluoretos insolúveis de ETRs.

As misturas D e E apresentaram recuperações não satisfatórias somente para Sc (123% e 130%, respectivamente), demonstrando serem adequadas para a digestão do MRC DC 86309. Entretanto, a mistura E foi selecionada para a digestão dos demais MRCs (DC 86318, CGL 111, CGL 124, CGL 126 e AMIS 0355) porque continha somente um ácido (H_3PO_4) e apresentava menor risco para o analista (não é oxidante, não libera produtos tóxicos voláteis e não é explosivo). Além disso, esse ácido é compatível com acessórios de vidro dos equipamentos analíticos em concentrações $\leq 1,0\%$ e não necessita ser removido da solução antes da análise (OLIVEIRA, 2018).

Tabela 2. Recuperações de ETRs obtidas utilizando diferentes misturas ácidas para a digestão do MRC DC 86309.

Elementos	Certificado ^a	Recuperação ^b				
		A	B	C	D	E
Sc	7,3 ± 0,5	251 ± 11	295 ± 15	97 ± 11	123 ± 17	130 ± 1
Y	141 ^c	25 ± 8	5 ± 2	63 ± 4	90 ± 2	92 ± 2
La	266 ± 17	10 ± 5	10 ± 4	39 ± 5	84 ± 2	89 ± 1
Ce	74 ± 9	13 ± 5	14 ± 6	49 ± 5	88 ± 1	92 ± 2
Pr	40 ± 3	15 ± 7	17 ± 7	59 ± 5	96 ± 3	99 ± 1
Nd	146 ± 17	17 ± 7	17 ± 7	62 ± 5	96 ± 2	98 ± 2
Sm	29 ± 2	24 ± 8	18 ± 7	73 ± 4	95 ± 1	97 ± 1
Eu	7,0 ± 0,3	31 ± 9	19 ± 7	80 ± 4	101 ± 3	106 ± 2
Gd	27 ± 2	32 ± 10	20 ± 9	83 ± 4	111 ± 3	112 ± 1
Tb	4,6 ± 0,3	29 ± 9	13 ± 12	83 ± 3	102 ± 2	107 ± 1
Dy	24 ± 2	44 ± 11	20 ± 9	90 ± 2	101 ± 2	105 ± 1
Ho	4,98 ± 0,17	47 ± 10	22 ± 12	97 ± 2	111 ± 2	116 ± 2
Er	16 ± 1	42 ± 9	17 ± 11	87 ± 2	98 ± 2	103 ± 2
Tm	2,1 ± 0,3	46 ± 11	18 ± 11	91 ± 1	103 ± 1	107 ± 2
Yb	12,4 ± 0,8	55 ± 13	21 ± 12	102 ± 2	114 ± 1	120 ± 1
Lu	1,8 ± 0,2	56 ± 15	17 ± 12	102 ± 2	115 ± 1	120 ± 1

^a – Valor certificado \pm desvio-padrão ($mg\ kg^{-1}$); ^b – Recuperação \pm desvio-padrão (%); ^c – Valor informativo; A - $H_3PO_4 + HF + H_2O$; B - $H_2SO_4 + HF + H_2O$; C - $H_3PO_4 + H_2SO_4 + HF + H_2O$; D - $H_3PO_4 + H_2SO_4 + H_2O$; E - $H_3PO_4 + H_2O$

4.2 Determinação de ETRs nos MRCs DC 86318, CGL 111, CGL 124, CGL 126 e AMIS 0355 utilizando a mistura E

A Tabela 3 apresenta os valores certificados e as recuperações obtidas para os MRCs DC 86318, CGL 111, CGL 124, CGL 126 e AMIS 0355 utilizando a mistura E ($H_3PO_4 + H_2O$). Baixas recuperações ($\leq 76\%$) foram obtidas para La (CGL 111), Ce (CGL 124), Sc (DC86318 e AMIS 0355), Gd (DC86318) e Y, Ho, Er e Yb (CGL

126). Esses resultados indicaram que provavelmente ocorreu digestão incompleta desses materiais e/ou precipitação dos ETRs. Por outro lado, recuperações superestimadas (130 - 470%) foram obtidas para Eu (DC 86318), Gd, Tb, Er, Yb e Lu (CGL 111), Gd, Tb, Ho, Er e Yb (CGL 124) e Eu, Ho e Lu (AMIS 0355). Esse fato ocorreu quando as razões interferentes/analitos foram: Pr/Gd \geq 5, Nd/Tb \geq 144, Sm/Er \geq 11, Gd/Yb \geq 10, Sm/Ho \geq 19 e Tb/Lu \geq 7, sugerindo que a célula de colisão não foi capaz de resolver maiores interferências espectrais. Sendo assim, as seguintes interferências provavelmente ocorreram: $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ sobre o sinal de ^{153}Eu , $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}^+$ sobre o sinal de $^{157}\text{Gd}^+$, $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$ sobre o sinal de $^{159}\text{Tb}^+$, $^{150}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$ sobre o sinal de $^{166}\text{Er}^+$, $^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$ sobre o sinal de ^{172}Yb , $^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$ sobre o sinal de $^{165}\text{Ho}^+$ e $^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}^+$ sobre o sinal de $^{175}\text{Lu}^+$ (MAY e WIEDMEYER, 1998). Recuperações \geq 80% foram obtidas para 87% dos analitos no material DC 86318, 93% nos materiais CGL 111 e CGL 124, 69% no CGL 126 e 93% no AMIS 0355, indicando que a mistura ácida contendo somente H_3PO_4 e H_2O (E) foi adequada para a digestão dos materiais de referência. Análise dos resíduos deve ser realizada para melhor compreensão dos mecanismos de digestão utilizando ácido fosfórico.

Tabela 3. Recuperações de ETRs utilizando a mistura ácida E para a digestão dos MRCs DC 86318, CGL 111, CGL 124, CGL 126 e AMIS 0355.

Elementos	DC 86318		CGL 111		CGL 124		CGL 126		AMIS 0355	
	Certificado ^a	Rec. ^b	Certificado ^a	Rec. ^b						
Sc	4,7 ± 1,0	27 ± 6	ni	---	15,2 ^c	108 ± 2	ni	---	1,99 ± 0,002 ^c	64 ± 8
Y	17009 ± 787	99 ± 13	959 ± 32	94 ± 1	167 ± 16	93 ± 1	1102 ± 50	52 ± 2	4,07 ± 0,66 ^c	91 ± 3
La	1962 ± 170	87 ± 9	19300 ± 853	76 ± 4	21100 ± 938	83 ± 2	434 ± 29	90 ± 7	2,66 ± 0,95 ^c	94 ± 2
Ce	431 ± 33	85 ± 4	29000 ± 977	88 ± 5	27600 ± 407	28 ± 2	1000 ± 65	93 ± 3	4,98 ± 1,83 ^c	101 ± 1
Pr	737 ± 33	95 ± 12	2800 ± 248	82 ± 6	2300 ± 248	95 ± 1	122 ± 8	101 ± 10	0,6 ± 0,1 ^c	92 ± 1
Nd	3429 ± 86	92 ± 10	8900 ± 686	85 ± 3	6500 ± 257	96 ± 6	434 ± 21	92 ± 2	2,12 ± 0,46 ^c	95 ± 2
Sm	1724 ± 86	98 ± 5	900 ± 259	91 ± 5	539 ± 53	93 ± 2	120 ± 4	110 ± 12	1,16 ± 0,24 ^c	98 ± 1
Eu	18,9 ± 1,5	136 ± 3	212 ± 14	99 ± 6	87,2 ± 7,5	110 ± 1	8,3 ± 0,9	110 ± 2	0,06 ± 0,03 ^c	132 ± 7
Gd	2169 ± 87	75 ± 9	553 ± 72	294 ± 41	295 ^c	470 ± 4	117 ± 17	111 ± 2	1,05 ± 0,11 ^c	108 ± 1
Tb	468 ± 34	104 ± 5	54,6 ± 12,1	211 ± 15	45,0 ^c	159 ± 8	25,0 ± 3,4	111 ± 10	0,26 ± 0,04 ^c	99 ± 2
Dy	3224 ± 261	99 ± 13	206 ± 28	100 ± 4	57,6 ± 10,1	103 ± 3	165 ± 31	94 ± 10	0,83 ± 0,16 ^c	95 ± 1
Ho	559 ^c	103 ± 6	36,6 ± 6,5	95 ± 2	7,9 ± 1,5	130 ± 1	37,0 ± 8,7	77 ± 9	0,06 ± 0,04 ^c	134 ± 11
Er	1749 ± 88	102 ± 16	79,5 ± 7,4	223 ± 10	23,9 ^c	403 ± 3	112 ^c	76 ± 10	0,2 ± 0,02 ^c	95 ± 2
Tm	271 ± 9	98 ± 5	ni	---	ni	---	ni	---	ni	---
Yb	1844 ± 176	98 ± 5	54,5 ± 4,6	135 ± 8	17,9 ± 1,7	153 ± 1	123 ± 24	45 ± 5	0,22 ± 0,04 ^c	110 ± 4
Lu	264 ± 18	99 ± 5	7,6 ± 0,9	130 ± 6	ni	---	ni	---	0,02 ± 0,03 ^c	194 ± 12

^a – Valor certificado ± desvio-padrão (mg kg⁻¹); ^b – Recuperação ± desvio-padrão (%); ^c – Valor informativo; ni – Valor não informado

5. Conclusão

Digestão incompleta e/ou precipitação dos ETRs na forma de fluoretos provavelmente ocorreram quando as misturas digestoras continham HF. As misturas que não continham HF: D ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) e E ($\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) foram adequadas para a digestão do MRC DC 8609, já que apresentaram recuperações satisfatórias para 94% dos ETRs. Somente Sc apresentou recuperação superestimada nessas misturas, provavelmente devido à interferência poliatômica ocasionada pela espécie $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}^+$. Portanto, a mistura E foi selecionada para a digestão dos demais MRCs porque continha somente um ácido e apresentava menor risco para o analista.

Recuperações $\geq 80\%$ foram obtidas para a maioria dos ETRs nos MRCs DC 86318 (87%), CGL 111 (93%), CGL 124 (93%), CGL 126 (69%) e AMIS 0355 (93%) utilizando a mistura digestora E. Esse fato indicou que as misturas ácidas contendo HF poderiam ser substituídas por uma solução de H_3PO_4 para a digestão de amostras geológicas contendo ETRs.

Os resultados apresentados mostraram que a digestão de ETR envolve mecanismos complexos de reação que ainda não são totalmente compreendidos. Análise dos resíduos dos digeridos devem ser realizados para melhor compreensão dos mecanismos de digestão utilizando ácido fosfórico.

6. Agradecimentos

À Coordenação de Análises Minerais (COAMI) pela oportunidade, ao Dr. Manuel Castro Carneiro pela orientação, ao Andrey Linhares pela colaboração técnica e científica, à Dra. Maria Inês Couto Monteiro pelas valiosas sugestões e correções do texto, aos meus colegas de laboratório e ao CNPq pela concessão da bolsa PCI.

7. Referências Bibliográficas

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**. Rio de Janeiro, CETEM/CNPq, 1994. 212p.

DE ANDRADE, H. P. **Terras raras**. Departamento Mineral de Produção Mineral. Sumário Mineral, 2014.

DEAN, J. **Analytical Chemistry Handbook**, McGraw-Hill, New York, 1995.

JORDENS, A.; CHENG, Y. P.; WATERS, K. E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. **Minerals Engineering**, v. 41, p. 97–114, 2013.

MAY, T. W.; WIEDMEYER, R. H. A Table of Polyatomic Interferences in ICP-MS, **Atomic Spectroscopy**, v. 19, p. 150-155, 1998.

MESTER, Z.; STURGEON, R. **Sample preparation for trace element analysis**. Volume XLI, 1.ed., Elsevier, Amsterdam, 2003, 1339p.

OLIVEIRA, A. L. B. **Avaliação do uso de ácido fosfórico na digestão de amostras geológicas para a determinação de elementos das terras raras por técnicas espectrométricas**. 2018. 123p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).

PINTO, F. G.; JUNIOR, R. E.; SAINT'PIERRE, T. D. Sample preparation for determination of rare earth elements in geological samples by ICP-MS: a critical review. **Analytical Letters**, v. 45, p. 1537-1556, 2012.

SILVA, L.; CARNEIRO, M. C. Caracterização de minérios de terras raras utilizando diferentes métodos. In.: **VI Jornada do Programa de Capacitação Institucional**, Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, Rio de Janeiro, 2017, p. 59-66. Disponível em: < <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/2094/3/VI%20JPCI.pdf>> Acesso em: 24 set. 2018.

US EPA, Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, Method 6010D, revision 4. 2014.

WHITTY-LÉVEILLÉ, L.; TURGEON, K.; BAZIN, C.; LARIVIÈRE, D. A comparative study of sample dissolution techniques and plasma based instruments for the precise and accurate quantification of REEs in mineral matrices. **Analytica Chimica Acta**, v. 961, p. 33-41, 2017.

ZAWISZA, B.; PYTLAKOWSKA, K.; FEIST, B.; POLOWNIAK, M.; KITA, A.; SITKO, R. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, p. 2373-2390, 2011.

Avaliação da toxicidade de dois elementos do grupo dos lantanídeos para organismos aquáticos

Toxicity evaluation of two elements from the lanthanides group for aquatic organisms

Tamine Martins Roldão

Bolsista Capacitação Institucional, Bióloga, MSc.

Silvia Gonçalves Egler

Supervisora, Bióloga, MSc.

Resumo

O interesse econômico pelos Elementos de Terras Raras (ETRs) vem crescendo devido à variedade de suas aplicações, particularmente, em alta tecnologia. O aumento na utilização destes elementos faz crescer a probabilidade de exposição e contaminação ambiental e assim, tornando crucial a realização da avaliação ecotoxicológica dos ETRs. O presente estudo avaliou o efeito de samário, lantânio e neodímio em soluções sintéticas, individualmente e em mistura, sobre a sobrevivência (efeito agudo) e reprodução (efeito crônico) de organismos aquáticos pertencentes a dois níveis tróficos. Representando os consumidores primários na cadeia trófica foi avaliado o microcrustáceo *Daphnia similis*, que foi mais sensível a neodímio do que a lantânio e samário, sendo igualmente sensível aos dois últimos. De forma geral, a biodisponibilidade dos elementos estudados foi reduzida pela presença de EDTA e da vitamina B12, constituintes do meio MS utilizado como água de diluição, em vista dos seus efeitos quelante e, portanto, seus usos devem ser evitados em ensaios de toxicidade com ETRs. Representando os produtores, foram avaliadas as microalgas *Raphidocelis subcapitata*, *Chlorella vulgaris* e *Ankistrodesmus falcatus*. Com raras exceções, as respostas obtidas nos ensaios com microalgas foram estatisticamente diferentes, no entanto, novos ensaios ainda serão realizados para avaliar o efeito das misturas de neodímio com samário e lantânio para os bioindicadores.

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

Abstract

The Interest in Rare Earth Elements (REE) has been growing in recent years, due to the variety of their applications, particularly in high technology. The growing use of these elements, increases the probability of environmental exposure and contamination. In this context, REE ecotoxicological evaluation is crucial. The present study aims to evaluate the effect of samarium, lanthanum and neodymium, individually and in mixture, on the reproduction and survival of aquatic organisms belonging to two trophic levels. The toxic effects, acute and chronic, of three synthetic solutions of REE lanthanum, samarium and neodymium were analyzed over aquatic bioindicators. The microcrustacean *Daphnia similis* was used to represent the primary consumers of food chain. This organism was more sensitive to all lanthanides, being neodymium the most toxic for it.

The bioavailability of the studied elements was reduced by the presence of EDTA and B12 vitamin, both being constituents of the used medium, in view of their chelating effects and therefore their use should be avoided in trials aiming to evaluate the toxicity of the REE. For *Raphidoceles subcapitata*, *Chlorella vulgaris* and *Ankistrodesmus falcatus* (food chain producer representatives), the response obtained in the algae assays were significantly different with few exception, however, new trials will be performed to evaluate the effects of the mixtures with samarium, lanthanum and neodymium, for the different species of bioindicators.

Keywords: rare earth elements, toxicity, bioindicators.

1. Introdução

Os elementos de terras raras (ETR) são um grupo de elementos, da tabela periódica, compostos por 15 lantanídeos mais escândio e ítrio. Os lantanídeos possuem propriedades muito similares devido sua distribuição eletrônica (GONZÁLEZ *et al.*, 2015). Possuem características químicas similares ao cálcio e alta afinidade por grupos fosfato em moléculas biológicas. Em consequência, interagem com sistemas biológicos provocando toxicidade, influenciando no metabolismo e provocando comprometimento funcional (GONZÁLEZ, *et al.*, 2015). Os ETRs são encontrados nos minerais monazita, bastnasita, xenotima, loparita e nas argilas lateríticas. Em geral ocorrem em baixas concentrações no solo, sedimento e na água e o crescente interesse por eles deve-se à variedade de aplicações, principalmente, em alta tecnologia (GONZÁLEZ *et al.*, 2015).

O Lantânio (La) é o lantanídeo mais eletropositivo entre os ETRs e apresenta propriedades químicas similares as dos alcalinos-terrosos, sendo muito utilizado em fertilizantes. No entanto, Barry e Meehan (2000) demonstraram que o La causou toxicidade em *Daphnia*. O neodímio (Nd) é utilizado na fabricação de vidros, ímãs permanentes, lasers e na produção de fertilizantes e pode formar fluoretos, cloretos, brometos, iodetos, sulfetos e óxidos. O samário (Sm) pode formar fluoretos, cloretos e sulfetos, entre outros compostos e assim como outros ETRs pode influenciar o metabolismo de organismos. Apesar de sua toxicidade parecer ser baixa, estudos anteriores demonstraram que Sm causou toxicidade em bioindicadores de diferentes grupos taxonômicos (BLAISE *et al.*, 2008).

A mineração e o descarte inapropriado são as principais fontes de contaminação ambiental por estes elementos. Os mecanismos pelos quais os ETRs podem afetar o ambiente não são claros, pois fatores físico-químicos podem afetar sua mobilidade e biodisponibilidade. Em consequência, estudos sobre ecotoxicidade, bioacumulação e modo de ação devem ser desenvolvidos para um melhor entendimento e prevenção dos riscos associados a esta deposição (BARRY; MEEHAN, 2000, GONZÁLEZ *et al.*, 2015).

Estudos ecotoxicológicos são ferramentas para o monitoramento da qualidade ambiental, avaliando os impactos de contaminantes (e seus metabólitos) sobre organismos vivos, populações, ou ecossistemas, considerando a influência de fatores ambientais (ROLDÃO, 2014), para prever níveis de exposição seguros. Para a realização destes estudos, são aplicados ensaios de toxicidade (agudos e crônicos), padronizados nacional e

internacionalmente, com o uso de bioindicadores (ROLDÃO, 2014). No caso de ETRs, há pouca disponibilidade de literatura focando na avaliação dos seus efeitos tóxicos sobre bioindicadores, o que eleva a importância deste estudo.

2. Objetivo

O presente estudo visa avaliar o efeito de samário, lantânio e neodímio, individualmente e em mistura, sobre a sobrevivência e reprodução de organismos aquáticos pertencentes a dois níveis tróficos.

3. Material e Métodos

Os efluentes sintéticos testados foram preparados a partir de soluções-estoque de 5 g/L obtidas pela solubilização dos óxidos de La, Nd e Sm em ácido nítrico (HNO₃) p.a. a 65%. Os ensaios com misturas foram realizados nas proporções 1:1, 1:2 e 2:1. A toxicidade do ácido nítrico, usado na solubilização dos óxidos para o preparo da solução-estoque, foi testada em ensaios com diluições de HNO₃, utilizando como maior concentração aquela presente na solução-estoque.

Os organismos testes utilizados foram: *Daphnia similis* (microcrustáceo planctônico de água doce) e as microalgas clorofíceas *Ankistrodesmus falcatus*, *Chlorella vulgaris* e *Raphidocelis subcapitata* (unicelulares de água doce), cultivados no LECOMIN/COPMA/CETEM. Estes organismos são bioindicadores padronizados para análises ecotoxicológicas e utilizados em larga escala por pesquisadores da área.

O cultivo de *D. similis* pré-estabelecido no Laboratório de Ecotoxicologia (LECOMIN/COPMA – Centro de Tecnologia Mineral – CETEM) foi iniciado em 2009 e segue a norma da ABNT-NBR 12713 (ABNT, 2016). O meio de cultivo utilizado foi o MS (ABNT, 2016), o pH do meio foi mantido entre 7 e 7,6 e a dureza entre 40 e 48 mg de CaCO₃/L, com oxigênio dissolvido (O.D.) superior a 5 mg/L. Os organismos foram mantidos na temperatura de 20 ± 2 °C, fotoperíodo de 16h de luz e 8h de escuro e iluminação de 500 a 1000 lux. O meio de cultivo foi trocado duas vezes por semana e a alimentação foi diária com alga *R. subcapitata*, na quantidade de 1 a 5 x 10⁵ células por organismo. Com o objetivo de avaliar a qualidade e padronização dos cultivos, mensalmente foram realizados ensaios de sensibilidade para o estabelecimento da faixa de sensibilidade a uma substância de referência (NaCl) (ABNT, 2016).

As microalgas foram cultivadas em meio L.C. Oligo (ABNT, 2011), que foi trocado semanalmente, mantendo o cultivo em fase de crescimento exponencial, o que é ideal para a aplicação de ensaios ecotoxicológicos. O cultivo foi mantido com aeração constante, a 25 ± 2 °C, iluminação contínua de 4500 lux (± 10%) e aerada constantemente com bombas de aquário. Mensalmente foram realizados ensaios de sensibilidade com a substância de referência (KCl) (ABNT, 2011).

Os ensaios com os organismos teste, cultivados no LECOMIN, seguiram as normas da ABNT NBR, ensaio agudo com *D. similis* (ABNT, 2016) e crônico com as microalgas (ABNT, 2011). As soluções-estoque de Sm, La

e Nd foram diluídas no meio de cultivo específico de cada organismo para a obtenção das soluções-teste, individualmente e em misturas dos três elementos nas proporções 1:1, 1:2 e 2:1, respectivamente. Com os resultados dos ensaios, foram avaliados os efeitos letais e de inibição da reprodução para os bioindicadores e estes foram expressos em relação às concentrações nominais (iniciais): CE(I)50_{48h}, (concentração efetiva mediana inicial) e UT (unidade tóxica = 100/CE50) para *D. similis*; e CI50_{96h}, (concentração de inibição mediana) e UT (unidade tóxica = 100/CI50) para microalgas.

As análises estatísticas foram realizadas utilizando os programas Excel 2010, *Trimmed Spearman-Kärber* e *Linear Interpolation*. A diferença estatisticamente significativa entre os pares de resultados tanto da CE50 quanto da CI50 foi determinada pela inspeção dos limites de confiança (se não houver sobreposição eles são considerados diferentes). Já caso os limites de confiança da CE50 se sobrepuserem, faz a comparação aplicando-se o erro padrão das diferenças médias, baseada na USEPA (1985). Se os limites de confiança da CI50 se sobrepuserem, a comparação será realizada utilizando o método *ad hoc* de Zajdlik no. 2, baseada em *Environment Canada* (2005),

Os ensaios agudos (*cladocero Daphnia similis*) foram realizados em beckeres de vidro de 25 mL, sob temperatura constante (21 °C) e sem iluminação, nem alimento, por um período de 48 horas. Para tal, foram utilizados 20 neonatos com 6 a 24 horas de nascidos, divididos em quadruplicatas de cinco indivíduos, por concentração-teste e controle com o meio MS. As concentrações utilizadas estavam na faixa entre 2 e 25 mg/L. Para diluição das soluções de ETRs e para o controle, foram utilizados os meios de cultivo MS completo (ABNT, 2016) e o MS incompleto, caracterizado pela ausência de EDTA e Vitamina B12 (ABNT, 2016). Os parâmetros pH e Oxigênio Dissolvido (OD) foram monitorados no início e no final dos ensaios para cada concentração-teste e controle. Ao final das 48 horas de ensaio, as amostras foram observadas e os organismos mortos ou imóveis foram contabilizados. Para se considerar o ensaio válido, a mortalidade no controle deve ser inferior ou igual a 10%, o OD superior a 3 mg/L e os resultados do ensaio de sensibilidade no intervalo de ± 2 DP (desvio-padrão) das médias dos ensaios anteriores.

Os ensaios crônicos (microalgas) foram realizados em Erlenmeyers de vidro de 250 mL (com 100 mL de solução), na temperatura de 25 ± 2 °C, iluminação contínua de 4500 lux ($\pm 10\%$), velocidade de agitação contínua de 130 rpm, em triplicata e a partir de um inóculo de alga de 3×10^5 células/mL de *A. falcatus*, *C. vulgaris* ou *R. subcapitata*. As concentrações utilizadas estavam na faixa entre 30 e 70 mg/L. Para diluição das amostras e para o controle, foi utilizado o meio de cultivo L. C. Oligo, mesmo meio utilizado no cultivo dos organismos. Ao final das 96 h de ensaio, as biomassas (densidade celular) das amostras foram obtidas através da leitura em Espectrofotômetro (marca LaMotte, modelo Smart II), com absorbância determinada em 675 nm para *C. vulgaris* e *R. subcapitata* e 450 nm para *A. falcatus*. O ensaio foi considerado válido quando a biomassa algácea no controle foi, pelo menos, 100 vezes superior à inicial para 96 h e o coeficiente de variação da biomassa algácea final, entre as réplicas (três) do controle foram $\leq 20\%$.

4. Resultados e Discussão

A CE(I)50_{48h}, e seu Intervalo de Confiança de 95%, obtidos para o ensaio com o ácido nítrico foram, 2,51 mL/L (2,34-2,69) para *D. similis* e 5,04 mL/L (4,93-5,13) para *C. vulgaris*, sendo estas, concentrações muito superiores aquelas utilizadas nos ensaios após a diluição da solução-estoque pelo meio de cultivo apropriado.

Os resultados obtidos dos ETRs, individualmente e em mistura para os bioindicadores estudados são apresentados nas Tabelas 1 e 2. Os valores obtidos nas CI50_{96h} foram menos tóxicos do que as CE50_{48h} obtidas para *D. similis*. Este resultado era esperado uma vez que os ETRs são utilizados em baixas concentrações como fertilizante em diversas culturas vegetais, principalmente na China (BARRY; MEEHAN, 2000), caracterizando um efeito de hormesis. Os resultados dos ensaios com *D. similis* obtidos com Nd não apresentaram diferença estatística significativa entre os meios MS completo e incompleto. Para os ensaios com samário e lantânio em meio MS completo e incompleto foi observada diferença significativa, possivelmente devido aos efeitos quelantes de EDTA e Vitamina B12, que ao se ligarem aos ETRs podem ter interferido na biodisponibilidade destes elementos. Estes resultados corroboram trabalhos anteriores, que demonstraram que os ETRs são mais tóxicos quando apresentados na forma de íons livres e que em alguns casos, íons livres de lantanídeos foram mais tóxicos inclusive que alguns metais mais estudados como cádmio, cobalto e cromo para organismos testes (GONZÁLEZ, *et al.*, 2015).

Segundo Barry e Meehan (2000) a toxicidade de La para *Daphnia carinata* variou entre 0,043 e 1,18 mg/L dependendo do meio utilizado, o que sugere que *D. carinata* é mais sensível a La do que a espécie utilizada no presente estudo. Estes autores discutem que a principal via de absorção de La seria através da carapaça e, portanto, a muda seria o principal momento em que o La afetaria o ciclo de vida destes organismos. As diferenças encontradas nos resultados de diferentes ensaios com cladoceros devem-se, principalmente, pela diferença entre as metodologias adotadas e a própria variação de sensibilidade entre as espécies.

Não foi observada diferença significativa entre Sm, La e Nd com meio MS Incompleto, contradizendo estudos anteriores que citaram que a toxicidade dos lantanídeos aumentaria com o aumento do número atômico (GONZÁLEZ *et al.*, 2015). No entanto, os ensaios realizados em meio MS completo, demonstraram que apesar de não haver diferença entre Sm e La, os resultados de Nd mostraram-se mais tóxicos para *D. similis* do que os anteriormente citados.

Os resultados da tabela 1 evidenciaram que as misturas de Sm e La 1:2 e 2:1 são mais tóxicas do que a exposição individual a estes elementos para *D. similis* nos dois meios utilizados. A proporção 1:1 foi similar a Sm em meio MS Completo e a La em meio MS Incompleto nos resultados individuais. Este resultado evidencia a interação entre estes dois ETRs quando em mistura.

Além da diferença entre a toxicidade destes elementos individualmente e em mistura, a somatória das médias das UTs dos ETRs individualmente testados (Tabela 1) com meio MS completo (UT = 4, 51 + 4,88= 9,39) é maior que os valores obtidos nos ensaios com as misturas (Tabela 1). Este resultado caracteriza um efeito tóxico

antagônico (COSTA *et al.*, 2008), quando a interação diminui o efeito total, discordando de Gonzalez e colaboradores (2015), que descreveram que seria esperado um efeito aditivo no caso de exposição a mais de um lantanídeo simultaneamente. Neste caso a proporção 1:2 foi menos tóxica que a proporção 2:1.

Nos ensaios com meio MS incompleto a somatória das médias (UT = 7,69 + 8,81 = 16,50 – Tabela 1) é similar ao resultado obtido na proporção 2:1, caracterizando um efeito tóxico aditivo, quando a interação não interfere no efeito tóxico final, e o mesmo ocorreu com *A. falcatus* nesta proporção (tabela 2). Estes resultados corroboram com Gonzalez e colaboradores (2015) que afirmaram que seria esperado um efeito aditivo no caso de exposições a mais de um lantanídeo ao mesmo tempo.

No caso do ensaio com meio MS incompleto nas proporções 1:2 e 2:1, o somatório das médias das UTs individuais é maior que os valores obtidos nos ensaios com a mistura (Tabelas 1), caracterizando novamente um efeito tóxico antagônico (COSTA *et al.*, 2008).

Tabela 1. Resultados em CE50,48 h e Unidade Tóxica (UT) dos ensaios agudos de ecotoxicidade com o microcrustáceo *Daphnia similis*, com soluções sintéticas de lantânio e samário individualmente e em mistura, em meio de cultivo MS Completo e MS Incompleto (sem ETDA e Vitamina B12). I.C.I. (95%) = Intervalo de Confiança Inferior de 95%. I.C.S. (95%) = Intervalo de Confiança Superior de 95%. Letras iguais = estatisticamente similar. n = quantidade de ensaios realizados.

Amostra	Espécie – Meio de Cultivo											
	<i>Daphnia similis</i> - MS Completo					<i>Daphnia similis</i> - MS Incompleto						
	n	CE50 (mg/L)	I. C. I. (95%)	I. C. S. (95%)	UT	UT Média	n	CE50 (mg/L)	I. C. I. (95%)	I. C. S. (95%)	UT	UT Média
Samário	9	22,36 ^a	21,54	23,22	4,47	4,51	11	16,85	15,58	18,23	5,93	7,69
		22,59 ^a	21,40	23,84	4,43			11,89 ^b	10,29	13,74	8,41	
		21,49 ^a	20,64	22,68	4,65			11,46 ^b	9,52	13,79	8,73	
		22,33 ^a	20,97	23,77	4,48							
Lantânio	8	19,05 ^c	17,77	20,41	5,25	4,88	9	10,79 ^b	9,99	11,66	9,27	8,81
		21,46 ^{a,c}	19,32	23,84	4,66			11,45 ^b	10,38	12,63	8,73	
		21,20 ^{a,c}	18,81	23,90	4,72			11,86 ^b	10,85	12,95	8,43	
Neodímio	3	11,36 ^d	9,70	13,31	8,80	9,93	3	12,31 ^b	10,88	13,94	8,12	8,41
		9,43 ^d	7,71	11,52	10,60			11,89 ^{b,d}	10,40	13,60	8,41	
		9,62 ^d	7,91	11,71	10,40			11,49 ^{b,d}	9,97	13,24	8,70	
Sm + La 1:1	8	21,58 ^a	19,46	23,93	4,63	6,78	4	11,22 ^b	9,60	13,12	8,91	12,41
		21,20 ^a	18,81	23,90	4,72			5,35 ^f	4,49	6,36	18,69	
		9,09 ^e	8,04	10,28	11,00			10,40 ^{b,e}	9,10	11,89	9,62	
Sm + La 1:2	5	16,00 ^{c,g}	14,04	20,10	6,25	6,55	4	5,16 ^f	3,00	8,89	19,38	14,57
		12,47 ^h	12,05	12,91	8,02			6,07 ^f	4,72	7,80	16,47	
		18,55 ^{a,g}	15,30	22,50	5,39			12,72 ^{b,h}	11,26	14,38	7,86	
Sm + La 2:1	3	12,68 ^h	12,10	13,28	7,89	8,01	5	6,39 ^f	5,60	7,30	15,65	16,25
		13,30 ^h	12,44	14,21	7,52			6,24 ^f	5,54	7,03	16,03	
		11,59 ^h	10,72	12,48	8,63			5,86 ^f	5,48	6,26	17,06	

Os resultados expressos na Tabela 2 demonstram que La foi mais tóxico do que Sm individualmente para as três espécies de alga, o mesmo ocorreu com Nd, com exceção de *C. vulgares*, para qual Sm foi mais tóxico que Nd, sendo que La também foi mais tóxico que Nd para *C. vulgares* e *A. falcatius*, já para *R. subcapitata* a toxicidade de La foi estatisticamente similar a de Nd (Tabelas 2). Vale ressaltar que as respostas obtidas por *R. subcapitata* e *A. falcatius* foram estatisticamente similares quando expostos a Nd. Estes dados vão de encontro com o que observaram Gonzalez e colaboradores (2015), que observou um aumento da toxicidade com o aumento do número atômico em um ensaio com a microalga *Raphidocelis subcapitata*.

Quanto comparadas as diferentes espécies de alga, podemos observar que *C. vulgaris* foi a espécie de microalga menos sensível dentre as analisadas (Tabelas 2) no que diz respeito à exposição individual, se comparadas as medias das unidades tóxicas. Já *A. falcatius* foi a espécie de microalga mais sensível dentre as analisadas (Tabelas 2), quando exposta a mistura 2:1 dos ETRs, se comparadas as medias das unidades tóxicas. Sendo assim, pode-se considerar que *Raphidocelis subcapitata*, e *A. falcatius* são bons bioindicadores para os ETRs estudados, como representante da base da cadeia alimentar aquática.

Os resultados obtidos demonstram que La foi menos tóxico individualmente do que em mistura com Sm na proporção 1:1 e 2:1 para *R. subcapitata*, 1:2 e 2:1 para *A. falcatius* e 1:2 e 2:1 para *C. vulgaris* quando comparadas as medias das UTs. Quando se compara Sm individualmente o elemento foi menos tóxico para as microalgas do que as misturas com exceção de *C. vulgaris* na proporção 1:1 (Tabelas 2). A análise destes resultados demonstra que a interação entre os elementos influenciou na toxicidade para as microalgas.

Já no que diz respeito à unidade tóxica dos ensaios realizados com as microalgas em todas as proporções, com exceção da proporção 2:1 com a microalga *A. falcatius*, onde a interação foi aditiva (Tabelas 2), observamos que as três microalgas, apresentaram um efeito antagônico, no qual a soma das médias das unidades tóxicas individuais é superior à unidade tóxica das misturas, reafirmando que a interação entre os elementos influenciou a toxicidade para as microalgas.

Para uma melhor compreensão do efeito dos lantanídeos sobre os bioindicadores em estudo, novos ensaios ainda serão realizados para avaliar o efeito de outros lantanídeos sozinhos e em misturas, para as diferentes espécies, levando em consideração que HERRMANN e colaboradores (2014) observaram que baixas concentrações de La podem estimular o crescimento de microalgas. No entanto, concentrações a partir de 72 mols inibem consideravelmente o crescimento. É interessante ressaltar que a toxicidade causada por La pode ser direta (por exemplo, influência na atividade fotossintética e na bomba de cálcio) ou indireta (devido à remoção de nutrientes do meio levando as microalgas à inanição) (HERRMANN *et al.*, 2014).

Tabela 2. Resultados em CI50,96 h e Unidade Tóxica (UT) dos ensaios de crônicos de ecotoxicidade, com as microalgas *Raphidocelis subcapitata*, *Chlorella vulgaris* e *Ankistrodesmus falcatus*, com soluções sintéticas de lantânio e samário individualmente e em mistura. I.C.I. (95%) = Intervalo de Confiança Inferior de 95%. I.C.S. (95%) = Intervalo de Confiança Superior de 95%. Letras iguais denotam semelhança estatística. n indica quantidade de ensaios realizados.

Amostra	n	Espécies													
		<i>Raphidocelis subcapitata</i>				<i>Ankistrodesmus falcatus</i>				<i>Chlorella vulgaris</i>					
		CE50 (mg/L)	I. C. I. (95%)	I. C. S. (95%)	UT	CE50 (mg/L)	I. C. I. (95%)	I. C. S. (95%)	UT	CE50 (mg/L)	I. C. I. (95%)	I. C. S. (95%)	UT		
Sm	3	40,80 ⁱ	38,93	43,15	2,45	5	47,16 ^k	47,07	47,25	2,12	6	58,22 ^m	57,72	58,63	1,72
		46,10 ^k	45,06	47,64	2,17		55,00 ^m	54,66	55,34	1,82		36,45 ^j	29,48	40,74	2,74
		44,97 ^k	44,47	45,15	2,22		48,51 ^k	48,34	48,57	2,06		46,21 ^k	45,39	46,52	2,16
La	3	33,91 ^j	32,37	34,88	2,95	3	35,70 ⁱ	35,45	35,76	2,80	3	35,72 ⁱ	35,69	35,75	2,80
		26,21 ^l	25,56	26,32	3,82		24,60 ^l	24,14	25,10	4,07		46,90 ^k	45,25	50,54	2,13
		33,99 ^j	33,36	34,38	2,94		35,34 ^j	35,04	35,38	2,83		45,49 ^k	45,17	55,73	2,20
Nd	3	34,77 ^j	33,96	35,18	2,88	3	34,93 ^j	34,61	35,00	2,86	4	52,89 ^m	51,73	53,89	1,89
		35,08 ^j	34,87	35,28	2,85		35,00 ^j	34,92	35,00	2,86		55,84 ^m	55,26	56,61	1,79
		33,79 ^j	32,66	35,05	2,96		34,97 ^j	34,08	35,00	2,86		55,86 ^m	55,51	56,60	1,79
Sm + La 1:1	3	43,64 ⁱ	43,36	43,93	2,29	3	36,74 ⁱ	35,31	42,72	2,72	3	56,43 ^m	55,08	57,05	1,77
		34,63 ^j	34,14	35,04	2,89		35,40 ⁱ	35,21	35,57	2,82		49,78 ^k	42,34	52,08	2,01
		36,98 ^j	34,63	44,09	2,70		35,25 ^j	35,02	35,27	2,84		47,13 ^k	46,44	47,35	2,12
Sm + La 1:2	4	25,53 ^l	25,51	25,54	3,92	3	25,15 ^l	24,80	25,60	3,98	3	35,66 ⁱ	35,52	35,70	2,80
		38,37 ⁱ	35,73	39,98	2,61		27,79 ^l	25,47	31,10	3,60		35,52 ⁱ	35,31	35,80	2,82
		41,49 ⁱ	41,06	41,83	2,41		31,14 ^l	30,11	31,90	3,21		35,75 ⁱ	35,51	35,98	2,80
Sm + La 2:1	4	24,58 ^l	24,03	25,21	4,07	5	26,73 ^l	24,22	27,20	3,74	6	36,67 ^j	34,73	37,39	2,73
		34,59 ^j	34,33	34,90	2,89		26,71 ^l	26,56	26,91	3,74		36,23 ⁱ	36,09	36,37	2,76
		34,06 ^j	33,63	34,51	2,94		12,53	12,23	12,88	7,98		37,16 ⁱ	36,27	38,67	2,69

5. Conclusão

As respostas obtidas para a toxicidade aguda e crônica a um ou dois tipos de lantanídeos (La e Sm) 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. Os efeitos quelantes do EDTA e vitamina B12 podem ter reduzido 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 antagônicos para todos os ensaios com exceção dos ensaios com MS incompleto e para *A. falcatus* ambos na proporção 2:1, cujo efeito observado foi Aditivo. Para as microalgas, não houve semelhança significativa entre os ensaios com *R. subcapitata*, com exceção de La que foi similar a Nd e o mesmo ocorreu com *A. falcatus* e *C. vulgares* entre as proporções 1:2 e 2:1. Já na comparação entre as algas, pode se observar uma similaridade nas respostas de *R. subcapitata* e *A. falcatus*, quando expostas a Nd e entre *R. subcapitata* e *C. vulgares* quando expostas a

proporção 1:2. No entanto, novos ensaios ainda serão realizados para avaliar o efeito de diferentes ETRs sobre os bioindicadores aquáticos em estudo, visando uma melhor compreensão do efeito dos ETRs sobre organismos responsáveis pela base da cadeia alimentar aquática. Novos ensaios também serão realizados com bioindicadores de contaminação terrestre e assim, será possível compreender melhor os efeitos dos ETRs sobre os organismos pertencentes a diferentes matrizes ambientais, levando à compreensão da interação dos ETRs com diferentes ecossistemas.

6. Agradecimentos

À M.Sc. S. Egler, pela importante e atenciosa supervisão durante o período da bolsa. À A. F. G. O. Clementino, C.Santos e G. Heidelmann pela assistência prestada durante a elaboração dos ensaios. À M. Nascimento e A. L. C. Moraes pelas soluções fornecidas. À E. Giese pelo auxílio em discussões na fase de elaboração do projeto. Ao CETEM - Centro de Tecnologia Mineral pela estrutura fornecida e ao MCTIC – Ministério da Ciência Tecnologia, Inovação e Comunicação em conjunto com o CNPq pela bolsa concedida.

7. Referências Bibliográficas

- ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS). **NBR 12648**: Ecotoxicologia aquática – Toxicidade crônica – Método de ensaio com algas (Chlorophyceae). Rio de Janeiro: ABNT 2011. 24 p.
- BARRY, M. J.; MEEHAN, B. J. The acute and chronic toxicity of lanthanum to *Daphnia carinata*. **Chemosphere** v.41, p. 1669-1674, 2000.
- BLAISE, C.; GAGNÉ, F.; FÉRARD, J. F.; EULLAFFROY, P. Ecotoxicity of selected nano-materials to aquatic organisms. **Environmental Toxicology**, v. 23, p. 591–598, 2008.
- COSTA, C.R.; OLIVI, P; BOTTA, C.M.R.; ESPINDOLA, E.L.G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.
- ENVIRONMENT CANADA – Guidance document on statistical methods for environmental toxicity tests. Method development and applications section, Environmental Technology Centre. EPS 1/RM/46.**Environmental Protection Series**. 2005. 283 p.GONZÁLEZ, V.; VIGNATI, D. A.L.; PONS, M. N.; Montarges-Pelletier, E.; Bojic, C.; Giamberini, L. Lanthanide ecotoxicity: first attempt to measure environmental risk for aquatic organisms. **Environmental Pollution**, v. 199, p. 139-147, 2015.
- ROLDÃO, T. M. ABNT (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS) **NBR 12713**. Ecotoxicologia aquática–Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia* ssp. (Crustacea, Cladocera). Rio de Janeiro: ABNT 2016. 23p.

Avaliação do Efeito Combinado de Carbofurano e Temperatura para *Ceriodaphnia dubia*. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública – Saneamento Ambiental). Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca - Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro, Brasil. 2014, 60 p.

USEPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY). **Methods for measuring the acute toxicity of effluents to freshwater and marine organisms.** W.H. Peltier, C.I. Weber (eds). EPA/600/4-85/013, (1985).231 p.

Caracterização Química do Minério da Mina do Pitinga, para apoio ao Processamento e Extração dos Elementos Terras-Raras

Chemical characterization of the Pitinga Mine Ore, to support the processing and extraction of rare-earth elements

Lucas Barros Maia

Bolsista PCI, Químico

Manuel Castro Carneiro

Supervisor, Químico, D. Sc

Resumo

A espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é uma técnica utilizada para a determinação quantitativa de elementos em diferentes amostras, devido à sua capacidade multielementar sobre uma ampla faixa de concentrações e alta tolerância a sólidos dissolvidos na solução analisada. Entretanto, interferências espectrais e não espectrais podem ocorrer. As interferências espectrais ocorrem quando há uma sobreposição espectral, em alguma extensão, de qualquer espécie molecular, atômica ou iônica com o analito e variam com as diferentes matrizes das amostras. Portanto, ao selecionar as linhas analíticas de emissão, deve-se levar em consideração suas sensibilidades, respectivos potenciais de ionização e possíveis interferências espectrais provenientes da sobreposição espectral que possam existir nas proximidades das linhas analíticas. As interferências espectrais provenientes da sobreposição espectral de inúmeros elementos já foram catalogadas e se encontram à disposição do operador. Entretanto, o número de interferências é muito extenso e a seleção das linhas de emissão é demorada. Um software para agilizar a seleção das linhas de emissão livres de interferências espectrais seria de grande ajuda ao operador. Nesse trabalho o banco de dados de linhas espectrais do NIST foi modificado para facilitar a escolha de linhas espectrais interferentes e sua utilização no software em desenvolvimento.

Palavras chave: ICP OES, Pitinga, *Visual Basic for Application*, interferência, determinação de traços.

Abstract

Inductively coupled plasma with optical emission spectrometry (ICP OES) is a used technique for the quantitative determination of elements in different samples, due to multielementar capacity on a wide range of concentrations and a high tolerance for dissolved solids in solution. However, spectral interference and non-spectral can occur. Spectral interferences occur when there is a spectral overlap, in some extent, of any molecular, atomic or ionic species with the analyte and vary with the different sample matrices. Therefore, when selecting the analytical emission lines, one must take into account their sensitivities, their ionization potentials and possible spectral interferences from the spectral overlap that might exist in those analytical lines. Spectral interferences from the spectral overlap of numerous elements have been catalogued and are available to the operator. However, the number of interference is very extensive and the

selection of the emission lines is time-consuming. A software to expedite the selection of emission lines free of spectral interference would be of great help to the operator. In this work, the spectral lines database of NIST had been modified to facilitate the choice of spectral lines and use our software in development.

Key words: ICP OES, Pitinga, Visual Basic for Application, interference, trace determination.

1. Introdução

O Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) desenvolve tecnologias para obtenção de elementos de interesse tecnológico a partir de minérios brasileiros. Dentre esses elementos encontram-se o ítrio, fósforo, nióbio, tântalo, estanho e tório. Uma reserva com potencial de exploração de Elementos de Terras Raras (ETR) é a mina do Pitinga, localizada no município de Presidente Figueiredo, Amazonas. Essa mina, contém majoritariamente xenotímio (89,5%), zircão (9,3%), torita (0,7%) e outros minerais (0,5% - quartzo, cassiterita, columbita-tantalita, feldspato e magnetita) (LAPIDO-LOUREIRA, 2013) e sua viabilidade econômica ainda está sendo estudada. Essa região consiste de um complexo poliminerálico de Sn e elementos de ETR pesados, Nb-Ta e Zr-Th. Estima-se que a reserva do Pitinga possua aproximadamente 2 milhões de toneladas de xenotímio com teor de 1% de ítrio (DNPM, 2016).

A xenotima é um mineral maciço granular, prismático ou radial, com cores cinzas ou marrom, com tons de amarelo, verde ou vermelho 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). O xenotímio consiste em um mineral de fosfato de ítrio que contém aproximadamente 67% m/m de óxidos de ETR, sendo que os teores de Ce, La, Pr e Nd não ultrapassam 8,4% m/m, e, portanto, é muito inferior ao encontrado na monazita e bastnaesita (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005). Sua principal aplicação industrial é como fonte de ETR pesados. O termo elementos das terras raras (ETR) é utilizado para um grupo de 17 elementos quimicamente semelhantes que incluem os lantanídeos, escândio e ítrio (ZHANG; ZHAO, 2016; DNPM, 2014). Os lantanídeos são o conjunto de elementos de números atômicos que variam entre 57 a 71 (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005). Dentre eles, apenas o promécio (^{147}Pm) é instável e, portanto, não ocorre naturalmente em quantidades significativas. Apesar do pequeno número atômico, o ítrio apresenta propriedades semelhantes aos ETR de maior número atômico (ZHANG; ZHAO, 2016). O fósforo (P) é um metalóide, e seus minerais se apresentam abundantemente distribuídos no globo terrestre na forma de fosfatos (PO_4^{3-}). Sua principal função está na agricultura, sob forma de fertilizantes. Nióbio e Tântalo são estreitamente associados e encontrados juntos na maioria das rochas e dos minerais em que ocorrem, havendo mais de 90 espécies minerais de nióbio e tântalo conhecidas. O Brasil é responsável por 14% da produção mundial de Tântalo, além de possuir as maiores reservas de Nióbio e Tântalo em todo o planeta. O tântalo pode ser aplicado também em superligas na indústria aeronáutica para fabricação de turbinas especiais, produtos laminados e fios resistentes à corrosão e às altas temperaturas, além da fabricação de carbeto para as ferramentas de alto corte, contudo este metal possui preços mais elevados, além de elevada densidade. No caso dos aços microligados, foram feitos testes com nióbio, tântalo e vanádio para a viabilidade deste na indústria de autopeças e de vagões ferroviários. O nióbio apresenta

melhor vantagem em relação aos outros dois elementos, não apenas em suas propriedades físico-químicas, mas também por ser um metal abundante no país. O estanho (Sn) é um metal maleável e o mineral mais importante desse elemento é a cassiterita (SnO₂). Suas maiores aplicações se dão em compostos inorgânicos, orgânicos e organoestânicos para a produção de tintas, plásticos e fungicidas, além de fabricação de latas para alimentos e bebidas, solda e outras ligas metálicas (ZAN, 2012). O tório (Th) é um metal radioativo e ocorre frequentemente em associação aos minerais portadores de terras-raras. A separação do tório, tem sido objeto de preocupação das indústrias que produzem terras-raras, em razão de questões relacionadas à gestão ambiental, mas também da pureza desses produtos, em função de sua aplicação final (RIBEIRO *et al.*, 2016).

O ICP OES é um dos equipamentos de medida mais utilizados para a determinação de ETR e outros elementos presentes em amostras geológicas. Apesar da evolução crescente no uso do ICP-MS, o ICP OES ainda é a técnica mais comumente encontrada nos laboratórios de geoquímica localizados no hemisfério sul (GUIMARÃES-SILVA, 2012). As principais vantagens do ICP OES são: capacidade de análise multielementar de mais de 70 elementos; faixa linear de quatro a seis ordens de grandeza; boa estabilidade, permitindo operações durante horas com variações inferiores a 1%, alta frequência analítica e maior tolerância a sólidos totais dissolvidos (TDS) que o ICP-MS (TOTLAND; JARVIS, 1992; TATRO; AMARASIRIWARDENA, 2008). Por outro lado, sua sensibilidade na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ muitas vezes é insuficiente para a determinação de ETR em amostras geológicas. Assim como todas as técnicas analíticas, o ICP OES também apresenta vários tipos de interferências, podendo ser classificadas em interferências espectrais e não espectrais. As interferências espectrais podem ser classificadas como: sobreposição total, sobreposição parcial, interferência do sinal de fundo tipo wing e deslocamento do sinal de fundo ou interferência do contínuo (CARRÉ *et al.*, 1991; JARVIS, 1992; BOSS; FREDEEN, 1997). A sobreposição total ocorre quando a grade de difração do ICP OES não possui resolução para separar duas linhas que possuem comprimentos de onda muito próximos, de modo que é impossível distinguir um pico do outro. A sobreposição parcial ocorre quando a grade de difração não possui resolução suficiente para separar duas linhas completamente ao nível da linha base, mas é possível distinguir a presença de dois picos distintos ou até mesmo de um pico com uma saliência (ombro). A interferência do sinal de fundo tipo wing ocorre quando uma linha de emissão próxima à do analito provoca a elevação do sinal de fundo em uma das extremidades do pico, resultando em um pico com diferentes alturas de linha base em cada lado (JARVIS, 1992; GINÉ-ROSIAS, 1998). Já a interferência de deslocamento do sinal de fundo ocorre quando há um deslocamento do sinal de fundo para um patamar superior ou inferior àquele de uma amostra sem interferência. A separação do analito da matriz e sua pré-concentração têm sido muito utilizados a fim de eliminar as interferências espectrais e/ou melhorar os limites de detecção (LDs), porém esse pré tratamento requer utilização de técnicas físicas (por exemplo, métodos cromatográficos) que aumentam o custo e o tempo necessário para realização do trabalho. Por outro lado, a determinação do analito na presença de interferentes, via ICP OES, exige a seleção dos comprimentos de onda adequados, sendo geralmente realizada, para cada linha

espectral de cada analito, uma varredura espectral na vizinhança do comprimento de onda estudado a fim de se identificar possíveis interferências que, quando observadas, levam ao descarte desta linha para esta matriz.

Para algumas amostras, essa escolha pode ser um desafio, uma vez que há casos em que as linhas mais intensas e, por tanto, mais comumente utilizadas, possuem interferências. Nestes casos, ocorre um significativo gasto de tempo e consumíveis do laboratório, aumentando significativamente o custo da análise. Diante do apresentado, fica evidente que desenvolvimento de um software, utilizando um banco de dados, auxiliaria na escolha dos comprimentos de onda mais adequados para essas amostras a partir das informações previamente fornecidas pelo usuário, possibilitando assim uma redução do custo por analito ao reduzir significativamente o gasto com os consumíveis do equipamento além de aumentar a produtividade.

2. Objetivos

2.1. Objetivos Gerais

Determinar a concentração de Nb, P, Sn, Ta, Th e Y em amostras provenientes da Mina do Pitinga utilizando espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

2.2. Objetivos Específicos

- Desenvolver um banco de dados contendo todos elementos químicos naturais, com seus respectivos comprimentos de onda, intensidade relativa e grau de ionização.
- Realizar um estudo das interferências espectrais dos elementos Nb, P, Sn, Ta, Th e Y por ICP OES em amostra de minério de xenotímio da Mina do Pitinga.
- Realizar a quantificação dos elementos Nb, P, Sn, Ta, Th e Y por ICP OES na amostra de minério de Xenotímio da Mina do Pitinga.
- Desenvolver um software capaz de agilizar o estudo de interferências minimizando a utilização de consumíveis do laboratório, principalmente argônio

3. Material e Métodos

Um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) da Horiba Jobin Yvon, modelo Ultima 2, foi utilizado para a determinação dos elementos Nb, P, Sn, Ta, Th e Y. Argônio líquido (99,95%) da Linde foi utilizado. As condições operacionais foram: vazão do gás principal (Ar) = 12 L min⁻¹; vazão do gás de auxiliar (Ar) = 0,2 L min⁻¹; vazão do gás nebulizador (Ar) = 2,5 L min⁻¹; potência de rádio-frequência = 1200 W e voltagem do detector = 990 V. Os comprimentos de onda (nm) utilizados foram: 316,340 (Nb), 178,229 (P), 189,930 (Sn), 263,558 (Ta), 294,286 (Th) e 398,260 (Y), os quais foram selecionados previamente com base no banco de dados do National Institute of Standards and Technology (NIST) (Kramida et al., 1979) e por uma inspeção visual do perfil espectral para cada analito.

A faixa de concentração da curva analítica foi: 0,25 - 2,5 mg L⁻¹ (P, Ta e Y), 1,0 a 10 mg L⁻¹ (Nb e Th) e 2,5 a 25 mg L⁻¹ (Sn) e os valores dos coeficientes de determinação (R²) foram maiores que 0,999.

Um espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) com dispersão de comprimento de onda da Panalytical, modelo Axios Max, operado a 4 kW foi utilizado como técnica independente para a determinação Nb, P, Sn, Ta, Th e Y. A curva de calibração utilizada foi standerless do equipamento, construída e fornecida pelo fabricante (programação OMNIAN).

O método de fusão foi utilizado para o preparo da amostra analisada por ICP OES. Para tanto, aproximadamente 150 mg da amostra e 750 mg de tetraborato de lítio foram medidas em um cadinho de platina. A mistura contendo a amostra e o fundente foi aquecida em um forno mufla a 1050°C por 15 min. Após arrefecimento da amostra à temperatura ambiente, a massa fundida foi dissolvida com uma solução contendo 10 mL de ácido nítrico e 10 mL de água, utilizando uma placa elétrica de aquecimento. A solução resultante foi filtrada em papel de filtro malha lenta, o filtrado foi recolhido em um balão volumétrico de 100 mL e o resíduo foi lavado com água. A solução de lavagem foi recolhida no balão e o volume foi completado com água. A solução contida no balão foi analisada por ICP OES para a determinação de Nb, P, Sn, Ta, Th e Y. Um branco contendo somente 750 mg de tetraborato de lítio foi submetido ao mesmo procedimento de fusão. Todas as análises foram realizadas em triplicata (n = 3).

O preparo da amostra para análise por FRX foi realizada por prensagem de 2,0 g da amostra e 0,6 g de ácido bórico utilizando prensa automática da VANEON nas seguintes condições operacionais: diâmetro da pastilha = 20 mm, carga = 20 ton, tempo = 30 s.

Os reagentes utilizados foram: tetraborato de lítio anidro da Claisse foi utilizado como fundente das amostras, ácido nítrico (HNO₃) P.A, pureza 65% da Alphatec, subdestilado em um destilador de subebulição da Berghof, modelo Distillacid. Água purificada em sistema Elix-5 e Milli-Q gradiente da Millipore foi utilizada no preparo de todas as soluções. Soluções estoque monoelementares de Nb, P, Sn, Ta, Th e Y de 1000 mg L⁻¹ da SpecSol, Brasil, foram utilizadas para o preparo das soluções intermedárias multielementares de Nb, Sn, Ta, Th e Ye de P das curvas de calibração. As soluções-padrão foram diluídas adequadamente com HNO₃ 3 % v/v.

A amostra de minério proveniente de Mina do Pitinga, Amazonas, Brasil, foi analisada. Essa amostra foi cedida por um projeto em desenvolvimento no CETEM intitulado "Projeto INCT - PATRIA".

3. Resultados e Discussão

3.1. Seleção do comprimento de onda dos elementos Nb, P, Sn, Ta, Th e Y

A Figura 1 apresenta os perfis espectrais dos analitos em torno dos seguintes comprimentos de onda: 316,340 nm (Nb), 178,229 nm (P), 189,930 nm (Sn), 263,558 nm (Ta), 294,286 nm (Th) e 398,260 nm (Y).

Como observado, esses comprimentos de onda não apresentaram interferências espectrais no ponto máximo de cada pico e, portanto, foram selecionados para determinação das concentrações de Nb, P, Sn, Ta, Th e Y por ICP OES.

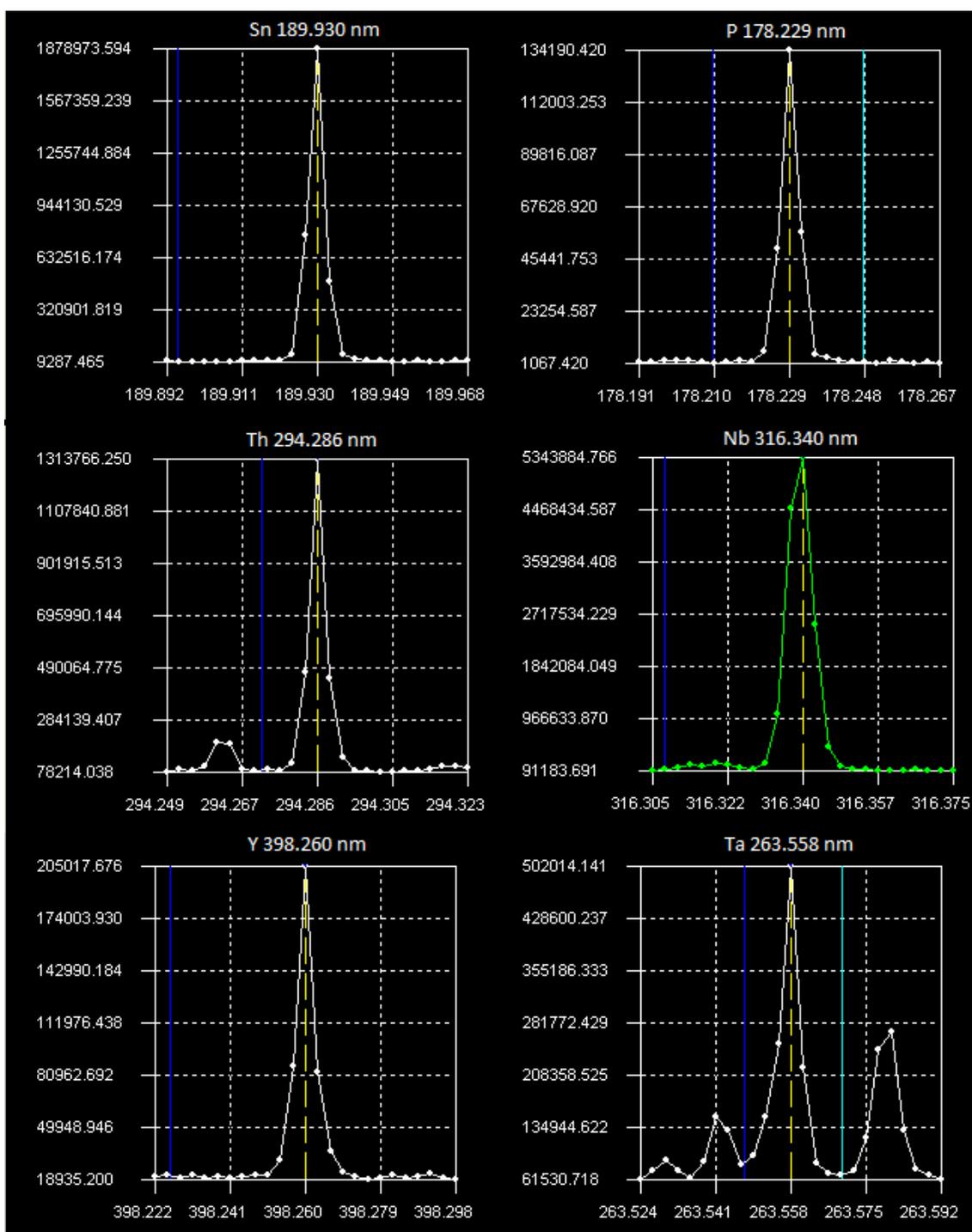


Figura 1. Perfis espectrais utilizados na determinação de Nb, P, Sn, Ta, Th e Y por ICP OES na amostra do Pitinga.

3.2. Determinação da concentração de Nb, P, Sn, Ta, Th e Y na amostra por ICP OES e FRX

A Tabela 1 apresenta as concentrações (mg kg^{-1}) e as recuperações (%) obtidas para Nb, P, Sn, Ta, Th e Y por ICP OES e FRX. As recuperações foram calculadas considerando 100% para as concentrações obtidas pelo método de referência (FRX). Recuperações dos analitos entre 80 e 120% foram consideradas satisfatórias (US EPA, 2014).

Tabela 1. Concentrações (mg kg⁻¹) de Nb, P, Sn, Ta, Th e Y obtidas por ICP OES e FRX e recuperações (%)

Elementos	ICP OES		FRX	
	Concentração	Recuperação	Concentração	Recuperação
Nb	4063 ± 311	71	5709 ± 65	---
P	128 ± 20	104	122 ± 12	---
Sn	8155 ± 356	95	8602 ± 312	---
Ta	480 ± 27	90	530 ± 33	---
Th	3999 ± 145	79	5062 ± 48	---
Y	388 ± 12	124	312 ± 35	---

Recuperações subestimadas foram obtidas para Nb (71%) e Th (79%), provavelmente devido ao alto teor de sólidos dissolvidos na solução analítica para a determinação por ICP OES, o qual diminui a sensibilidade do método. Por outro lado, recuperação superestimada para Y (124%) foi obtida, provavelmente devido a concentração desse elemento estar abaixo do limite de quantificação da técnica de FRX (LQ: Y = 1000 mg kg⁻¹). Recuperações satisfatórias foram obtidas para P, Sn e Ta, indicando que os comprimentos de onda selecionados, bem como as condições operacionais foram adequados para a determinação desses elementos em ambas as técnicas de quantificação (ICP OES e FRX).

4. Conclusão

Recuperações subestimadas foram obtidas para Nb e Th, provavelmente devido à diminuição da sensibilidade da técnica de ICP OES, ocasionada pelo alto teor de sólidos dissolvidos na solução analítica. Por outro lado, recuperação superestimada de Y, provavelmente devido à sua concentração estar abaixo do limite de quantificação da técnica de FRX. Recuperações satisfatórias foram obtidas para P, Sn e Ta, indicando que os métodos de quantificação foram adequados para esses elementos.

Estudos mais detalhados sobre interferências espectrais, métodos de preparo da amostra, técnicas independentes para quantificação ainda estão em andamento.

5. Agradecimentos

Agradeço ao apoio incondicional dos meus pais, Carlos e Fátima. Ao meu Orientador Manuel Carneiro por todo apoio oferecido.

Aos pesquisadores Maria Inês, Lilian Irene, Lilian Silva por toda ajuda na elaboração do relatório. A todos os colegas da COAMI.

Ao pesquisador Ysrael Marrero pelo fornecimento do material e colaboração. Ao Cetem pela infraestrutura.

Ao CNPQ pela bolsa concedida.

6. Referências Bibliográficas

- BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, 3ª edição, **The Perkin-Elmer Corporation**, USA, 1997.
- CARRÉ, M.; RODRIGUEZ, O. D. D.; MERMET, J.-M.; BRIDENNE, M.; MAROT, Y. Line selection and determination of trace amounts of elements in tungsten by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.6, n.1, p.49-55, 1991.
- Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral / Coordenadores Thiers Muniz Lima, Carlos Augusto Ramos Neves Brasília: **DNPM**, 2014. 141 p.
- Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral. Anuário Mineral Brasileiro: Principais Substâncias Metálicas / Coord. Geral Wagner Fernandes Pinheiro, Osvaldo Barbosa Ferreira Filho, Carlos Augusto Ramos Neves; Equipe Técnica por Marina Marques Dalla Costa... [et. Al.]; – Brasília: **DNPM**, 2016. 31 p.: il.
- GINÉ-ROSIAS, M.F. Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). **CENA**, 3:125-128, 1998. (Série Didática).
- GUIMARÃES-SILVA, A. K. **Desempenho analítico da espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado na determinação de elementos terras raras em amostras geológicas**, Tese de Doutorado, Programa de pósgraduação em química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.
- GUPTA, C. K.; KRISHNAMURTHY, N. Extractive Metallurgy of Rare Earths, 1ª edição, **CRC Press**, Flórida, 2005.
- JARVIS, I.; JARVIS, K. E. Plasma spectrometry in the earth sciences: techniques, applications and future trends, **Chemical Geology**, v.95, n.1-2, p.1-33, 1992.
- LOUREIRO, F. E. L.; SANTOS, R. L. C.(Ed.) O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras. Rev. Prof. Iran Ferreira Machado . Rio de Janeiro: **CETEM/MCTI**, 2013. 216p.
- TATRO, M. E.; AMARASIRIWARDENA, D. Optical Emission Inductively Coupled Plasma in Environmental Analysis. In: MEYERS, R. A. (Ed.). **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chincester: John Wiley & Sons, 2008.
- TOTLAND, M.; JARVIS, I.; JARVIS, K. E. An assessment of dissolution techniques for the analysis of geological samples by plasma spectrometry, **Chemical Geology**, v. 95, p. 35-62, 1992.
- ZHANG, W.; HU, Z.; LIU, Y.; CHEN, L.; CHEN, H.; LI, M.; ZHAO, L.; HU, S.; GAO, S. Reassessment of HF/HNO₃ Decomposition Capability in the High-Pressure Digestion of Felsic Rocks for Multi-Element Determination by ICP-MS, **Geostandards and Geoanalytical Research**, v. 36, n. 3, p. 271-289, 2012.
- ZHANG, J.; ZHAO, B. Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements, 1ª ed, **Springer**, Suíça, 2016.

Estudo de distribuição de tamanho de bolhas em células de flotação

Study of bubbles size distribution in flotation cells

Renata Nigri de Almeida

Bolsista PCI, Eng. Química, UFRJ

Hudson Jean Bianchini Couto

Supervisor, Eng. Químico, D. Sc.

Resumo

O tamanho médio e a distribuição de tamanho de bolhas - DTB são variáveis importantes no processo de flotação, influenciando diretamente na eficiência de coleta e no transporte das partículas. Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência das partículas minerais sobre o tamanho de bolhas geradas em uma célula *Magotteaux*. A dosagem do espumante Flotanol D14 e a porcentagem de sólidos foram as variáveis do processo de flotação avaliadas neste estudo. Para a captura e visualização das bolhas foi utilizado o equipamento *Anglo Platinum Bubble Sizer* (APBS) e o software livre ImageJ foi utilizado para o processamento das imagens.

Palavras chave: flotação, tamanho de bolha, célula *Magotteaux*, processamento de imagem.

Abstract

The average size and the bubble size distribution - BSD are important variables in the flotation process, as they influence the efficiency on collecting and transporting the particles. Therefore, the present work has as objective to evaluate the influence of mineral particles on the bubbles size generated in a *Magotteaux* cell. The Flotanol D14 frother dosage and solids percentage were the variables of the flotation process evaluated in this study. The *Anglo Platinum Bubble Sizer* (APBS) was used to capture and visualize the bubbles and the ImageJ free software was used for image processing.

Key words: flotation, bubble size, *Magotteaux* cell, image processing.

1. Introdução

O processo de flotação vem sendo utilizado desde o início do século XX na separação seletiva de minerais, e mais atualmente, no tratamento de efluentes em escala industrial. Esse processo físico-químico consiste na adesão de bolhas de ar introduzidas no sistema à fase dispersa (partículas), sendo o conjunto formado bolha-partícula carregado para a superfície da célula de flotação onde ocorre a recuperação das partículas. É um dos processos mais utilizados industrialmente na concentração mineral por apresentar um aproveitamento de minérios complexos e de baixos teores de forma econômica e com bons rendimentos metalúrgicos (KELLY e SPOTTISWOOD, 1982).

O tamanho de bolha é um parâmetro e a distribuição de tamanho de bolhas (DTB) são parâmetros importantes no processo de flotação devido a seu efeito na eficiência de coleta e de transporte das partículas, exigindo uma variação extensa da DTB para diversos tamanhos de partícula.

Apesar de o tamanho de bolha ser uma variável chave nos processos de flotação, poucos trabalhos têm sido encontrados em células mecânicas de flotação, principalmente em sistemas trifásicos (água, ar e minério) devido a sua complexibilidade. Grau e Heiskanen (2005), Tucker *et al.* (1994) e Vazirizadeh *et al.* (2016) estudaram a influência de variáveis físicas e químicas no tamanho da bolha em uma célula de flotação utilizando diferentes espumantes comerciais para um sistema trifásico.

2. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da presença das partículas minerais no tamanho médio de bolhas geradas em uma célula *Magotteaux* do CETEM, utilizando a técnica de obtenção de imagens digitais (equipamento *Bubble Sizer*). Algumas variáveis importantes do processo de flotação serão avaliadas, como dosagem do espumante Flotanol D14 e porcentagem de sólidos.

3. Material e Métodos

3.1 Reagentes

Para os estudos de determinação do tamanho de bolhas foi utilizado o espumante Flotanol D14, um polipropileno glicol metiléter, fornecido pela Clariant. Foram utilizadas dosagens deste reagente nas concentrações de 2,5, 5, 10, 20 e 50 mg/L.

3.2 Minério utilizado

Foi utilizado um minério sulfetado com cerca de 1,8% de Pb e 1,0% de Zn, composto principalmente por galena e esfarelita. O minério foi homogeneizado, quarteado, armazenado em alíquotas de 3 kg e separado para a etapa de britagem. A moagem da amostra foi em um moinho de barras, conduzida até um P_{80} de 125 μm . Os ensaios foram realizados para três condições distintas, conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1. Condições experimentais para os ensaios realizados.

	Porcentagem de sólidos (%s)	Concentração do espumante (C_i)
Ensaio 1	10%	2,5-50 mg/L
Ensaio 2	5-40%	20 mg/L
Ensaio 3	10% (em diferentes faixas granulométricas)	20 mg/L

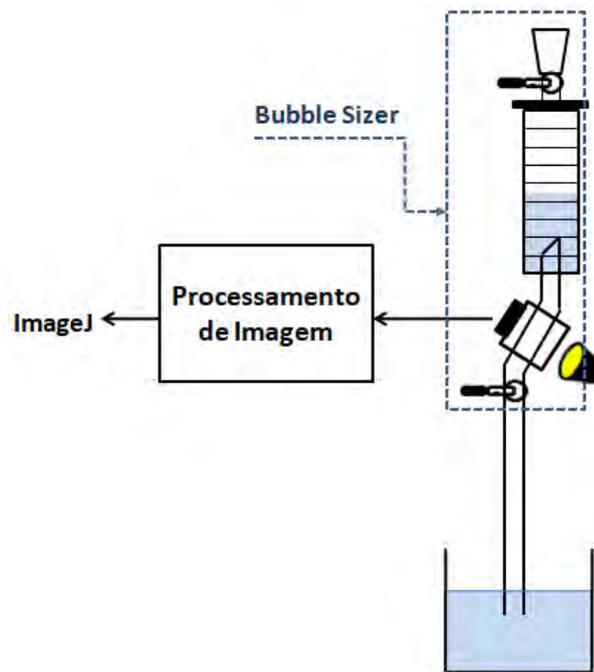
3.3 Célula de Flotação

Os ensaios foram realizados em uma célula de flotação *Magotteaux* modelo FM001, equipada com uma cuba de 1,5 litros. Foram mantidas constantes a velocidade da rotação mecânica em 800 rpm, a vazão de ar em 3 L/min e a pressão, em 10 psi (69 kPa).

Para visualização e captura de bolhas foi utilizado o equipamento *Anglo Platinum Bubble Sizer* (APBS), comercializado pela *Stone Three* (África do Sul). A Figura 1(a) mostra a foto da célula de flotação acoplada ao APBS utilizada nos ensaios e a Figura 1 (b) apresenta o desenho esquemático do sistema montado para os ensaios de determinação do tamanho de bolha.



(a)



(b)

Figura 1. Foto da célula de flotação acoplada ao APBS (a) e desenho esquemático do sistema montado.

3.4 Processamento e Análise das Imagens

Foi utilizado o software livre ImageJ para o processamento e análise das imagens, que tem como principal vantagem a possibilidade de visualizar em tempo real o resultado de diferentes técnicas de tratamento de imagens, através de uma interface gráfica (ALMEIDA *et al.*, 2017). As seguintes etapas foram utilizadas no processamento das imagens: 8-bit (conversão para tons de cinza); *Bandpass filter* (filtro); limiarização (*threshold*); *fill holes* (preenchimento das bolhas demarcadas); *watershed* (segmentação); identificação e análise das imagens.

Na análise das imagens foi adotado como diâmetro médio o diâmetro médio de Sauter ($D_{3,2}$), definido como o diâmetro médio volume-superfície, conforme apresentado pela Equação 1, onde d_b e n são o diâmetro de bolha e o número de bolhas para classe de tamanho “i”, respectivamente.

$$D_{3,2} = \frac{\sum n_i \cdot d_{bi}^3}{\sum n_i \cdot d_{bi}^2} \quad (1)$$

4. Resultados e Discussão

A Figura 2 mostra a influência da concentração do espumante Flotanol D14 sobre o tamanho de bolha para um sistema bifásico (água e ar) e trifásico (água, ar e minério) e a Figura 3 apresenta a influência da porcentagem de sólidos sobre o tamanho de bolha para uma concentração fixa de Flotanol D14 em 20 mg/L.

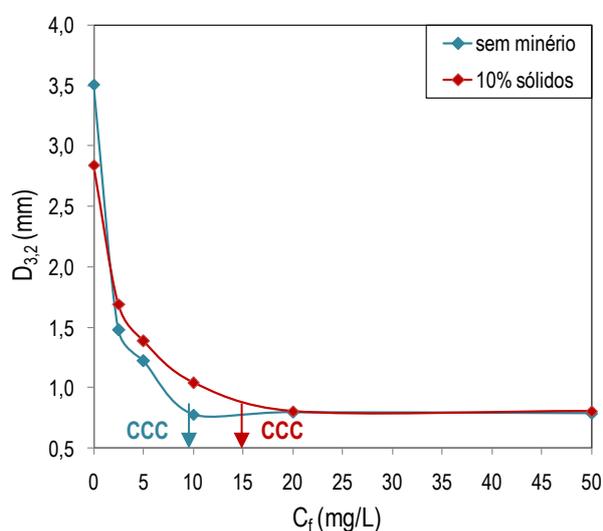


Figura 2. Efeito da concentração do espumante (C_f) sobre o tamanho de bolhas ($D_{3,2}$), em sistema bifásico e trifásico.

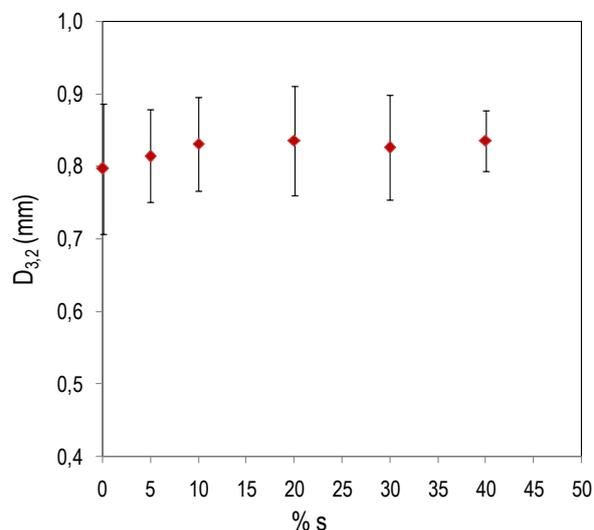


Figura 3. Efeito da porcentagem de sólidos (% s) sobre o tamanho de bolhas ($D_{3,2}$). $C_f = 20$ mg/L.

Segundo alguns autores (GRAU *et al.*, 2005; GUPTA *et al.*, 2007), a concentração crítica de coalescência (CCC) de um espumante corresponde a menor concentração que proporciona o menor diâmetro de bolha, sendo um importante parâmetro para comparar o desempenho de diferentes espumantes de flotação. Pela Figura 2 é possível obter os valores da CCC para o espumante Flotanol D14, que é aproximadamente 10 mg/L para o sistema bifásico e 15 mg/L para o sistema trifásico.

Ainda analisando a Figura 2 é possível notar que houve um pequeno aumento do diâmetro médio de Sauter com a adição do minério de Pb/Zn para as concentrações de espumante entre 2,5 a 10 mg/L. Esse efeito similar da influência do minério sobre o diâmetro médio de Sauter foi reportado por outros autores (GRAU e HEISKANEN, 2005; TUCKER *et al.*, 1994). Para as concentrações de 20 e 50mg/L do espumante não houve diferença no

tamanho de bolha, esse resultado pode ser explicado pelo fato desses valores de concentração se encontrarem acima da CCC, tornando constante o diâmetro de bolha a partir desse ponto.

De acordo com a Figura 3 não é possível notar diferença significativa do tamanho de bolhas com o aumento da porcentagem de sólidos, mostrando que esta variável não mudou a tendência observada anteriormente de tamanho médio de bolha constante acima da CCC. (TUCKER *et al.*, 1994; VAZIRIZADEH *et al.*, 2016)

A Figura 4 apresenta o comportamento do diâmetro médio de Sauter sobre diferentes faixas granulométricas. Foi mantido constante a porcentagem de sólidos em 10% e a concentração do Flotanol D14 em 20 mg/L (acima da CCC). Pode-se observar que praticamente não houve variação nos valores do tamanho de bolhas para diferentes faixas granulométricas, havendo apenas um pequeno aumento nas faixas de maior granulometria, reforçando o comentário anterior, que para valores de concentração acima da CCC não há variação significativa do diâmetro de bolha.

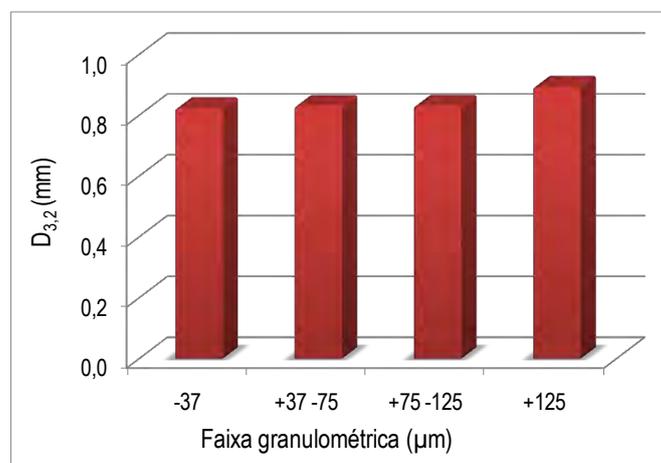


Figura 4. Variação do diâmetro médio de Sauter ($D_{3,2}$) para diferentes faixas granulométricas.

$\%s = 10\%$ e $C_f = 20\text{mg/L}$.

5. Conclusão

Com o sistema proposto foi possível avaliar o efeito do tamanho de bolha para um sistema trifásico e compará-lo com um sistema bifásico. Os resultados obtidos mostraram que abaixo da CCC do Flotanol D14 o minério influencia no tamanho de bolha, havendo um pequeno aumento no diâmetro de bolha. Já acima da CCC foi verificado que a presença do minério, mesmo em concentrações maiores, não influenciou o tamanho de bolhas.

6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida e ao CETEM pela infraestrutura.

7. Referências Bibliográficas

- ALMEIDA, R.N.; BARRETO, E.G.C.; GOMES, O.F.M.; COUTO, H.J.B. Avaliação do Tamanho de Bolhas em uma Coluna de Flotação. In: XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2017, Belém, Brasil.
- GRAU R.A., HEISKANEN, K. Bubble size distribution in laboratory scale flotation cells. **Minerals Engineering**, v. 18, p. 1164–1172, 2005.
- 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.
- GUPTA, A.K., BANERJEE, P.K., MISHRA, A., SATISH, P., PRADIP. Effect of alcohol and polyglycol ether frothers on foam stability, bubble size and coal flotation. **International Journal of Mineral Processing**; v.82; p.126-137, 2007.
- KELLY E.G.; SPOTTISWOOD D.J. **Introduction to mineral processing**. John Wiley & Sons; 1982.
- TUCKER, J.P.; DEGLON, D.A.; FRANZIDIS, J.P.; HARRIS, M.C.; O'CONNOR, C.T. An evaluation of a direct method of bubble size distribution measurement in a laboratory batch flotation cell. **Minerals Engineering**, v.7, p.667-680, 1994.
- VAZIRIZADEH, A.; BOUCHARD, J.; CHEN, Y. Effect of particles on bubble size distribution and gas hold-up in column flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v.57, p.163-173, 2016.