

# X Jornada PCI

## ANAIS

24 e 25 de novembro de 2021

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral  
Rio de Janeiro - RJ

## **PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA**

**Jair Messias Bolsonaro**

Presidente

## **MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÕES**

**Marcos Cesar Pontes**

Ministro de Estado

**Sergio Freitas de Almeida**

Secretário-Executivo

**Alex Fabiano Ribeiro de Magalhães**

Subsecretário de Unidades Vinculadas

**Vanessa Murta Rezende**

Coordenadora-Geral de Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

## **CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL**

**Silvia Cristina Alves França**

Diretora

**Marusca Santana Custodio**

Coordenadora Substituta de Administração - COADM

**Andréa Camardella de Lima Rizzo**

Coordenadora de Planejamento, Gestão e Inovação - COPGI

**Paulo Fernando Almeida Braga**

Coordenador de Processamento e Tecnologias Minerais - COPTM

**Marisa Nascimento**

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA

**Leonardo Luiz Lyrrio da Silveira**

Coordenador de Rochas Ornamentais - CORON

**Arnaldo Alcover Neto**

Coordenador de Análises Minerais - COAMI

**CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL**

**ANAIS**

**X JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO  
INSTITUCIONAL**

Inovação para a Competitividade da Indústria Mineral

Rio de Janeiro, 24 e 25 de novembro de 2021

Copyright © 2021 CETEM/MCTI

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

## COMISSÃO DA X JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO INSTITUCIONAL

### **Organizador e Editor**

Fabio Giusti Azevedo de Britto

### **Comissão PCI/CETEM**

Fabio Giusti Azevedo de Britto – Presidente  
Flávia Eugênia Nogueira Campos – Membro  
Mônica Castoldi Borloni – Membro  
Andrey Linhares Bezerra de Oliveira – Membro  
Ysrael Marrero Vera – Membro  
Robson Araujo D'Avila – Membro  
Herywelton Antônio Vilela da Mata - Membro

### **COMISSÃO AVALIADORA EXTERNA**

Rossana Mara da S. M. Thiré COPPE/UFRJ – Presidente  
Iranildes Daniel dos Santos – UFRJ  
Pedro Paulo Medeiros Ribeiro – UFRJ  
Daniele Cruz Bastos – UEZO  
Felipe Sombra dos Santos – UFRJ  
Rogério Pinto Ribeiro – USP  
Fernanda Siqueira Malta – IBGE  
Marcelo Pires Negrão – Universidade de Angers (França)

### **COMISSÃO AVALIADORA INTERNA DO CETEM**

Adelson Antônio de Castro – Presidente  
Flávio de Almeida Lemos  
Lilian Irene Dias da Silva  
Sandy Sampaio Videira

### **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**

André Luiz Costa Alves

### **Informações:**

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

CIP – Catalogação na Publicação

---

J82

Jornada do Programa de Capacitação Institucional (10.: 2021: Rio de Janeiro, RJ)  
Anais da X Jornada do Programa de Capacitação Institucional [recurso  
eletrônico]/Fabio Giusti Azevedo de Britto (Coord.). \_Rio de Janeiro:  
CETEM/MCTI, 2021.

163 p.

ISBN 978-65-5919-049-2

1. Ciência e tecnologia. 2. Pesquisa científica I. Centro de Tecnologia Mineral.  
II. Britto, Fabio Giusti Azevedo de (Coord.). III. Título.

CDD 509.81

---

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do CETEM/MCTI  
Bibliotecário(a) Rosana Silva de Oliveira CRB7 - 5849

## APRESENTAÇÃO

A Jornada do Programa de Capacitação Institucional (JPCI) do CETEM tem como objetivo apresentar e divulgar, à comunidade científica, aos parceiros e empresas os projetos em desenvolvimento pelos pesquisadores do Programa. O CETEM realizou, nos dias 24 e 25 de novembro, a X Jornada do Programa de Capacitação Institucional e ora apresentamos os Anais do evento. O evento teve início às 9h, com a abertura do Diretor Substituto do CETEM, Dr. Paulo Fernando de Almeida Braga, com a apresentação da comissão de avaliação externa.

Foram 27 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. Durante o evento, ocorreram 16 apresentações orais de trabalhos de bolsistas PCI de nível DA, DB, DC e 11 apresentações orais de nível DD e DE. O evento foi realizado de forma online devido à pandemia do COVID-19. Todas as apresentações estão disponíveis no canal do CETEM do YouTube.

Uma comissão de avaliação externa composta por: **Rossana Mara da Silva Moreira Thiré – COPPE/UFRJ (Presidente)**; Iranildes Daniel dos Santos – Escola de Química/UFRJ, Pedro Paulo Medeiros Ribeiro Escola Politécnica/UFRJ; Daniele Cruz Bastos – UEZO e Felipe Sombra dos Santos – Escola de Química/UFRJ; Rogério Pinto Ribeiro – USP; Fernanda Siqueira Malta – IBGE; **Marcelo Pires Negrão – Universidade de Angers (França)**, selecionou dois destaques entre as apresentações dos bolsistas DA, DB e DC. Já uma comissão de avaliação interna do CETEM composta por: Adelson Antônio de Castro (Presidente), Rosana Elisa Coppedê da Silva, Felipe Sampaio Alencastro e Daniele Leonel da Rocha selecionou dois destaques entre os trabalhos apresentados por bolsistas com graduação e técnicos de nível médio. Os melhores trabalhos da X JPCI/CETEM de acordo com a banca avaliadora externa e interna foram:

**Destaque Científico do 1º dia:** Felipe Sampaio Alencastro com o trabalho "*Efeito do processamento por plasma na redução de umidade de minério de ferro e carvão mineral*" sob supervisão da Dra. Marisa Monte.

**Destaque Científico do 2º dia:** Phillippe Fernandes de Almeida com o trabalho "*Avaliação da eficiência do tratamento de impermeabilização de rochas quartzíticas: um estudo de caso*" sob supervisão do Dr. Francisco Hollanda e do Dr. Leonardo Lyrio.

**Destaque Tecnológico 1º dia:** Mariana Santos Lemos com o trabalho "*Estudo da adsorção de cromo por palygorskita visando tratamento de efluente da indústria de curtume*", sob supervisão do Dr. Luiz Carlos Bertolino.

**Destaque Tecnológico 2º dia:** Bruna Xavier Faintanin com o trabalho "*Desenvolvimento de aplicativo para especificadores de rochas ornamentais*", sob supervisão do Dr. Francisco Hollanda e do Dr. Leonardo Lyrio.

**Destaque entre os Graduados:** Paloma Serra Casagrande com o trabalho "*Estudo de distribuição de tamanho de bolhas em células de flotação*", sob supervisão do Dr. Hudson Couto.

**Destaque entre os Técnicos:** Ernande João Alvarenga dos Santos com o trabalho "*Estudos de concentração de apatita em amostra de minério de fosfato*", sob supervisão do Dr. Elves Matiolo.

Fazem parte da comissão interna do Programa de Capacitação Institucional do CETEM: Fabio Giusti (Presidente), Flávia Eugênia Nogueira Campos, Mônica Castoldi Borlini, Andrey Linhares Bezerra de Oliveira, Ysrael Marrero Vera, Robson Araújo D'ávila e Herywelton Antônio Vilela da Mata. A comissão PCI/CETEM e a diretoria do CETEM parabenizam a todos os envolvidos pela dedicação e pelos excelentes trabalhos apresentados.

Silvia Cristina Alves França  
Diretora do CETEM

Fabio Giusti Azevedo de Britto  
Presidente da Comissão PCI/CETEM

## SUMÁRIO

<b>Desenvolvimento de um processo de extração de níquel e cobalto em biorreator</b> Ana Carolina de Oliveira Santana	7
<b>Recuperação de elementos terras-raras presentes em pó de lâmpada fluorescentes por meio de operações hidrometalúrgicas</b> Ana Carolina Sales Pereira de Souza	14
<b>Desenvolvimento de aplicativo para especificadores de rochas ornamentais</b> Bruna Xavier Faitanin	21
<b>Avaliação da homogeneidade de materiais de referência de agrominerais: rochas basálticas e diabásicas</b> Carla de Matos Ribeiro	28
<b>Flotação de carbonetos como etapa previa de concentração de um minério de pirocloro</b> Carlos Henrique B. Joaquim	34
<b>Estudo de concentração de apatita em amostra de minério de fosfato</b> Ernande João Alvarenga dos Santos	38
<b>Determinação de cloreto em amostras de água por turbidimetria e potenciometria com eletrodo íon seletivo: curvas analíticas</b> Fábio Silva da Costa	42
<b>Efeito do processamento por plasma na redução de umidade de minério de ferro e carvão mineral</b> Felipe Sampaio Alencastro	45
<b>Minerais estratégicos e críticos: uma visão internacional e da política mineral brasileira</b> Fernando Ferreira de Castro	52
<b>Avaliação da biodisponibilidade de samário e lantânio par dois organismos terrestres expostos a solo natural contaminado com soluções sintéticas</b> Gisele Petronilho Heidelmann	60
<b>Caracterização química de rochas para serem utilizadas como rochagem ou mineralização do solo</b> Inês Gomes Fraga	66
<b>Estudos de tecnologias hidrometalúrgicas para minérios de terras raras e outros elementos de interesse: ensaios de digestão/lixiviação sulfúrica</b> João Victor de Moraes Silva	72
<b>Avaliação de risco à saúde humana pelo consumo de água de abastecimento alternativo em municípios ao longo do Rio Paraopeba</b> Líllian Maria Borges Domingos	76
<b>Simulação molecular de aminas em sistemas de flotação reversa de minério de ferro</b> Lucas Andrade Silva	83
<b>Aplicação de resíduos de ardósias como fertilizantes naturais</b> Maicon Martins Barros	90
<b>Transparência no uso da compensação financeira pela exploração mineral nos maiores municípios mineradores no Brasil</b> Maria Pereira Lima Green	97
<b>Estudo da adsorção de cromo por palygorskita visando tratamento de efluente da indústria de curtume</b> Mariana Santos Lemos	103
<b>Cerâmica vermelha fabricada com resíduo de rochas ornamentais: Teste industrial</b> Mariane Costalonga de Aguiar	110
<b>Identificação mineral baseada em técnicas de <i>deep learning</i></b> Nancy Baygorrea	116

<b>Estudo de distribuição de tamanho de bolhas em células de flotação</b> Paloma Serra Casagrande	121
<b>Levantamento de resíduos e rejeitos e o potencial de diversificação de produtos da atividade mineral na Região Centro-Oeste para agrominerais</b> Patrick dos Santos Alves	128
<b>Avaliação da eficiência do tratamento de impermeabilização de rochas quartzíticas: um estudo de caso</b> Phillipe Fernandes de Almeida	133
<b>Desenvolvimento de inovação em processos de hidrometalurgia: remoção de Al de um concentrado mineral de Nb</b> Renata Ferreira da Silva	139
<b>Avanço no desenvolvimento de tecnologias de separação dos óxidos de terras raras utilizados na fabricação de ímãs permanentes</b> Renata Maria de Freitas	145
<b>Limites e possibilidades do volume colocado no mercado – VCM de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos – REEE no Brasil</b> Ricardo Sierpe Vidal Silva	152
<b>Substituição do tetraborato de lítio utilizado na etapa de fusão de amostras geológicas pelo ácido bórico para a redução do teor de sólidos totais dissolvidos nas soluções analisadas por ICP OES</b> Sônia da Silva	158
<b>Estudos de tecnologias hidrometalúrgicas para minérios de terras-raras e outros elementos de interesse: enriquecimento de La por rota fluorídrica/sulfúrica</b> Willen Rodrigues B. da Silva	161

# **Desenvolvimento de um processo de extração de níquel e cobalto em biorreator**

## **Development of a nickel and cobalt extraction process in bioreactor**

**Ana Carolina de Oliveira Santana**  
Bolsista PCI-DC, Biotecnologista, M.Sc.

**Ellen Cristine Giese**  
Supervisora, Química, D.Sc.

### **Resumo**

O aumento da demanda por níquel (Ni) e cobalto (Co), impulsionado pelo crescimento do mercado de eletroeletrônicos, tem estimulado a indústria mineral a busca constante por tecnologias viáveis de extração, principalmente a partir de depósitos anteriormente considerados marginais. À vista disso, o presente projeto encara o desafio de desenvolver um processo de extração de Ni e Co mediado por microrganismos heterotróficos, a partir de minério laterítico, como rota alternativa aos processos hidrometalúrgicos convencionais. Em geral, a biolixiviação fundamenta-se na atividade metabólica dos microrganismos, que em resposta aos fatores ambientais, promovem a biossolubilização metálica através da geração biológica de ácidos *in situ*. Assim, ao desenvolver um processo de extração mediado por fungos filamentosos, se faz necessário avaliar os parâmetros físico-químicos e nutricionais que regem a biolixiviação. Portanto, o objetivo deste trabalho é realizar ensaios de biolixiviação, a fim de selecionar a condição físico-química e nutricional ideal para o crescimento fúngico, de forma a obter um processo viável de extração de minerais estratégicos com o uso de biorreatores.

**Palavras chave:** Biolixiviação; lateritas; microrganismos; fungos, ácidos orgânicos.

### **Abstract**

The increased demand for nickel and cobalt, driven by the growth of the electronics market, has stimulated the mineral industry to constantly search for viable extraction technologies, especially from deposits previously considered marginal. Therefore the present project faces the challenge of developing a Ni and Co extraction process mediated by heterotrophic microorganisms, from lateritic ore, as an alternative route to conventional hydrometallurgical processes. In general, bioleaching is based on metabolic activity of microorganisms which in response to environmental factors promote metal biosolubilization through the biological acids generation *in situ*. When developing an extraction process mediated by filamentous fungi, it is necessary to evaluate the physicochemical and nutritional parameters that govern bioleaching. Therefore, the main objective of this study is to perform bioleaching tests to select the optimal physicochemical and nutritional conditions for fungal growth, to obtain a viable extraction process of strategic minerals using bioreactors.

**Key words:** Bioleaching; laterites; microorganisms; fungi; organic acids.



## **1. Introdução**

O Brasil possui grande potencial mineral graças a sua extensão territorial e a grande diversidade de depósitos minerais e geológicos existentes. Todavia, no tocante a ocorrência de níquel e cobalto em solo brasileiro destaca-se que a maior parte de suas reservas provém de minérios lateríticos. Por conseguinte, se faz necessário o desenvolvimento de processos que demandem menores custos de investimentos operacionais, a fim de que a extração de Ni e Co de minérios de baixos teores seja economicamente atraente e ambientalmente viável (GIESE, 2019; NASCIMENTO e SOARES, 2019).

Portanto, uma alternativa que já vem sendo empregada na recuperação de metais a partir de minérios de baixo teor é o processamento biotecnológico de minérios, baseado no uso de microrganismos e seus metabólitos, processo denominado biolixiviação. Esta técnica é um método biohidrometalúrgico de dissolução metálica que ocorre pela ação de microrganismos capazes de produzir agentes oxidantes que interagem com a superfície mineral (SANTOS *et al.*, 2016; GIESE, 2019).

Nesse cenário, a utilização de fungos filamentosos na extração de metais a partir de minerais não-sulfetados tem sido intensificada devido a sua capacidade em produzir diversos metabólitos que interagem e degradam compostos químicos, como os ácidos orgânicos, bem como a sua habilidade de tolerar ambientes que seriam considerados inóspitos a outros organismos. Isto posto, vale ressaltar que o processo de biolixiviação também pode ser definido como o resultado direto de fenômenos de mobilização metálica gerado por respostas morfofisiológicas dos microrganismos frente a variações físico-químicas ambientais (GADD, 2007).

Assim, uma vez que as espécies fúngicas produzem e excretam ácidos orgânicos em resposta as variações ambientais, a desprotonação de tais compostos atua na conversão das espécies metálicas insolúveis, que estão retidas em na estrutura cristalina ou adsorvidas na superfície mineral, em formas solúveis a partir de processos químicos conhecidos como acidólise e complexação (BAHALOO-HOREH; MOUSAVI e BANIASADI, 2018).

De acordo com as informações anteriores, destaca-se que o estudo da natureza fisiológica e bioquímica dos processos biohidrometalúrgicos é de suma importância para o delineamento tecnológico dos parâmetros envolvidos na biossolubilização de Ni e Co de minérios lateríticos. Por conseguinte, o presente projeto propõe-se avaliar como os parâmetros físico-químicos e nutricionais do meio influenciam a eficiência da extração de valores metálicos, conduzidos por fungos filamentosos e seus metabólitos, de forma a obter um bioprocessos viável em biorreatores.

## **2. Objetivos**

### **2.1. Objetivo Geral**

Avaliar o potencial de microrganismos heterotróficos na biossolubilização de lateritas visando a determinação de parâmetros necessários para o desenvolvimento de um processo biohidrometalúrgico em escala semi-piloto para a bioextração de níquel e cobalto.

## 2.2. Objetivos específicos

- Ajustar os parâmetros físico-químicos e nutricionais necessários ao crescimento e desenvolvimento microbiano;
- Analisar qualitativamente e quantitativamente a produção biológica de ácidos orgânicos através da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE);
- Analisar quantitativamente as espécies metálicas solubilizadas em solução por Espectrometria de Absorção Atômica.

## 3. Material e Métodos

### 3.1. Minério

Este projeto utiliza minério de níquel laterítico proveniente da Mina de Barro Alto, localizada no município de Goianésia, GO. Após as etapas de britagem, moagem e homogeneização, foram feitas a classificação granulométrica e a caracterização química da amostra (MOUTINHO e NEUMANN, 2020).

### 3.2. Microrganismos Heterotróficos

O projeto dispõe de quatro cepas do fungo filamentosso *Penicillium simplicissimum*, identificadas como 25, 26, 50 e 61. Estas foram gentilmente cedidas pelo Instituto Federal de Geociências e Recursos Naturais (BGR), Hannover, Alemanha. As cepas fúngicas são mantidas e cultivadas em placas de Petri contendo meio de cultivo Agar Batata Dextrose [infusão de batata (200 g.L<sup>-1</sup>), glicose (20 g.L<sup>-1</sup>) e ágar (17g.L<sup>-1</sup>)], incubadas por 5 dias à 28°C. Posteriormente, os meios de cultivos são armazenados em câmara fria a aproximadamente 4°C.

### 3.3. Ensaios de biolixiviação em frascos agitados

#### Ajuste dos parâmetros físico-químicos e nutricionais

Após a realização de testes preliminares para a seleção da cepa que melhor se adequa a solubilização de metais provenientes de minério laterítico de níquel, estão sendo realizados ensaios biolixiatiivos em frascos agitados, a fim de selecionar a condição físico-química e nutricional ideal que induza a máxima eficiência de extração de Ni e Co, através da produção e excreção de metabólitos fúngicos lixivantes, como os ácidos orgânicos.

A avaliação dos resultados preliminares obtidos da extração de níquel (Ni), silício (Si), cobalto (Co), alumínio (Al), ferro (Fe), magnésio (Mg) e cromo (Cr), após 5, 7 e 14 dias de ensaio das quatro cepas (23, 25, 50 e 61) do fungo filamentosso *Penicillium simplicissimum*, demonstrou que a cepa 50 se destacou em relação as demais na solubilização destes metais (NASCIMENTO; SANTANA e GIESE, 2021).

Portanto, uma vez selecionada a cepa fúngica a ser utilizada, foram delineados os ensaios de biolixiviação utilizando-se um planejamento experimental fatorial completo tipo 2<sup>K</sup>, contendo quatro variáveis e dois níveis.

Assim, estão sendo realizados 16 ensaios e mais 4 ensaios no ponto central, totalizando 20 ensaios.

As variáveis estudadas e seus respectivos níveis são:

- $x_1$  = tempo de experimento (10 e 20 dias);
- $x_2$  = relação minério/solução (1 e 5 m/v %);
- $x_3$  = concentração de glicose (5 e 20 g.L<sup>-1</sup>);
- $x_4$  = pH (4 e 7).

A Matriz expandida do planejamento experimental empregado está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Matriz expandida do planejamento experimental 2<sup>4</sup>= 16 ensaios.

Ensaio	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>
1	10 (-1)	1 (-1)	5 (-1)	4 (-1)
2	20 (1)	1 (-1)	5 (-1)	4 (-1)
3	10 (-1)	5 (1)	5 (-1)	4 (-1)
4	20 (1)	5 (1)	5 (-1)	4 (-1)
5	10 (-1)	1 (-1)	20 (1)	4 (-1)
6	20 (1)	1 (-1)	20 (1)	4 (-1)
7	10 (-1)	5 (1)	20 (1)	4 (-1)
8	20 (1)	5 (1)	20 (1)	4 (-1)
9	10 (-1)	1 (-1)	5 (-1)	7 (1)
10	20 (1)	1 (-1)	5 (-1)	7 (1)
11	10 (-1)	5 (1)	5 (-1)	7 (1)
12	20 (1)	5 (1)	5 (-1)	7 (1)
13	10 (-1)	1 (-1)	20 (1)	7 (1)
14	20 (1)	1 (-1)	20 (1)	7 (1)
15	10 (-1)	5 (1)	20 (1)	7 (1)
16	20 (1)	5 (1)	20 (1)	7 (1)
17 (C)	15 (0)	2,5 (0)	12,5 (0)	5,5 (0)
18 (C)	15 (0)	2,5 (0)	12,5 (0)	5,5 (0)
19 (C)	15 (0)	2,5 (0)	12,5 (0)	5,5 (0)
20 (C)	15 (0)	2,5 (0)	12,5 (0)	5,5 (0)

Nota: os valores entre parênteses indicam os níveis do planejamento experimental.

Todos os ensaios estão sendo conduzidos em frascos *Erlenmeyers* com capacidade de 250 mL, contendo 100 mL de meio Czapek (glicose (X<sub>3</sub>); NaNO<sub>3</sub>: 3g.L<sup>-1</sup>; MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O: 0,5g.L<sup>-1</sup>; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>: 1,0g.L<sup>-1</sup>, KCl: 0,5 g.L<sup>-1</sup>; FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O: 0,01g.L<sup>-1</sup>). Os frascos contendo o minério de níquel laterítico e meio de cultivo foram incubados a 30 °C e mantidos sob agitação constante a 150 rpm. Ademais, todos os ensaios são feitos em duplicatas e comparados com um ensaio controle sem adição de inóculo (controle abiótico) para assegurar o controle de qualidade do experimento.

Para a realização das análises quantitativas, tanto dos metais lixiviados como dos ácidos orgânicos produzidos pelo fungo, são retiradas alíquotas de 50 ml ao final do experimento, que são centrifugadas e filtradas. Deste

modo, os ácidos orgânicos produzidos em cada ensaio serão analisados através da técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), e a determinação da concentração final dos valores metálicos solubilizados em solução é realizada através de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS). Por fim, os parâmetros físico-químicos e nutricionais pertinentes a cada grupo de ensaio serão avaliados estatisticamente e otimizados utilizando-se delineamento estatístico. Assim, a partir dos ensaios em bancada, um modelo de processo biohidrometalúrgico adequado para a extração de Ni e Co será avaliado em escala *semi-piloto* em colunas.

#### 4. Resultados e Discussão

Até o presente momento, foram realizados os 20 ensaios referentes ao controle abiótico (sem adição de inóculo), enquanto os ensaios inoculados com o fungo *P. simplicissimum* encontram-se em andamento. O resultado da concentração dos metais solubilizados nos ensaios controle encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2. Resultado dos metais solubilizados nos ensaios sem adição de inóculo, expressos em mg.L<sup>-1</sup>.

Sem inóculo	Ni	Co	Fe	Mg	Si
1	1,40	0,09	0,02	59,50	20,05
2	0,77	0,11	0,31	26,30	17,95
3	0,70	<LD	<LD	73,25	8,10
4	0,23	0,01	0,085	54,15	29,55
5	2,61	0,75	0,28	55,50	17,30
6	1,30	0,33	0,16	4,90	12,55
7	4,71	0,62	1,20	79,35	24,20
8	1,60	0,45	0,24	31,00	21,00
9	0,03	<LD	<LD	34,85	3,90
10	0,002	0,01	0,06	11,40	14,20
11	2,51	0,27	0,08	48,40	5,90
12	0,065	0,08	0,06	17,10	14,40
13	0,10	<LD	<LD	34,40	7,15
14	0,63	0,55	0,16	1,95	7,65
15	2,95	0,39	0,65	47,45	16,60
16	0,16	0,01	0,06	26,55	15,85
17	0,56	0,01	0,12	46,70	11,90
18	1,30	0,11	0,14	6,10	4,50
19	0,48	0,01	0,42	51,50	15,50
20	1,00	0,26	0,28	3,00	1,70

Vale ressaltar que a realização dos ensaios de controle abiótico tem a finalidade não só de avaliar a presença de contaminação em partes específicas do procedimento experimental, mas também de verificar a interferência dos parâmetros testados na resposta analítica (solubilização dos metais em questão). Logo, o resultado apresentado acima será correlacionado ao resultado dos ensaios inoculados que se encontram em andamento.

De modo geral, em todos os sistemas ambientais, o estabelecimento microbiano é constantemente afetado por variações físico-químicas, tais como temperatura, intensidade luminosa, umidade, acidez, disponibilidade de oxigênio/dióxido de carbono e de nutrientes. Nesse ínterim, os fungos filamentosos são dotados de mecanismos fisiológicos que interagem com tais variações, permitindo a sua sobrevivência. Por isso, quando os fungos estão imersos em ambientes com alta carga mineral, como é o caso dos ensaios de biolixiviação, são capazes de induzirem respostas metabólicas de forma a influenciar a especiação, a mobilidade e a toxicidade das espécies

metálicas, por meio da produção e excreção de ácidos orgânicos. Ou seja, quando em contato com o minério e ao utilizarem glicose como fonte de energia, os fungos produzem e excretam metabólitos orgânicos que promovem a solubilização de metais através de mecanismos síncronos de complexação metálica e ataque ácido por meio de prótons ( $H^+$ ).

Assim, tendo em vista que os fatores físico-químicos e nutricionais do meio influenciam a produção de ácidos orgânicos, e que estes ocasionam a solubilização metálica, o presente projeto se propõe avaliar quais conjuntos de fatores são os ideais para a biolixiviação de minério laterítico de níquel, de modo a desenvolver um processo de extração de níquel e cobalto.

## 5. Conclusão

Graças a sua capacidade em ceder prótons ( $H^+$ ) e ânions carboxilatos, os ácidos orgânicos se destacam como excelentes agentes lixiviantes. Portanto, o presente trabalho ressalta a importância da produção fúngica de ácidos orgânicos utilizada em processos biolixiviativos frente aos métodos tradicionais hidrometalúrgicos, como uma abordagem industrial promissora para a obtenção de produtos metálicos a partir de depósitos de baixos teores. Assim, com o desenvolvimento do presente projeto espera-se avaliar os parâmetros envolvidos na biossolubilização de lateritas com o uso de microrganismos heterotróficos para a obtenção de um processo viável de biolixiviação de níquel e cobalto.

## 6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida; ao CETEM pela oportunidade; à D.Sc. Ellen Giese pela supervisão; ao D.Sc. Manuel Carneiro pela orientação nas análises cromatográficas; aos amigos de trabalho por todo o conhecimento compartilhado; e aos demais profissionais do Centro que auxiliam nas etapas de preparação e caracterização das amostras.

## 7. Referências Bibliográficas

BAHALOO-HOREH, N.; MOUSAVI, S.M.; BANIASAD, M. Use of adapted metal tolerant *Aspergillus niger* to enhance bioleaching efficiency of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries. **Journal of Cleaner Production**. v. 197, p. 1546-1557, 2018.

GADD, G.M. Geomycology: biogeochemical transformations of rocks, minerals, metals and radionuclides by fungi, bioweathering and bioremediation. **Mycological Research**. v. 111, n. 1, p. 3-49, 2007.

GIESE, E.C. Inovações tecnológicas na biomineração de minérios lateríticos de níquel e cobalto. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 16, n. 4, p. 558-566, 2019.

MOUTINHO, V. F.; NEUMANN, R. Cobalto como subproduto de minérios de níquel lateríticos: mineralogia detalhada e caracterização tecnológica. In: **Jornada do Programa de Capacitação Interna do CETEM**, 9. Rio de Janeiro, Anais. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2020.

NASCIMENTO, M.; SOARES, P.S M. Cobalto no Brasil: metalurgia extrativa, ocorrências e projetos. **Série Estudos e Documentos (100)**. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, 2019, p.35.

NASCIMENTO, L. N.; SANTANA, A.C.O.; GIESE, E.C. Seleção de uma cepa de *Penicillium simplicissimum* para a biolixiviação de níquel e cobalto. In: **XXIX Jornada de Iniciação Científica e V Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação**. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI), 2021.

SANTOS, R. L.; NASCIMENTO, M.; RIZZO, A.C.; CUNHA, C.D. Metalurgia Extrativa. In: MELFI, A.J. et al. **Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios**. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 2016, p. 420

# **Recuperação de elementos terras-raras presentes em pó de lâmpada fluorescentes por meio de operações hidrometalúrgicas**

## **Recovery of rare-earth elements contained in fluorescent lamp powder through hydrometallurgical operations**

**Ana Carolina Sales Pereira de Sousa**  
Bolsista PCI, Eng. Química.

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

### **Resumo**

Os Elementos Terras-Raras (ETR) são essenciais no desenvolvimento de tecnologias emergentes e para uma economia mais sustentável. No futuro, se espera que uma alta demanda e uma limitação de fornecimento ao mercado possam ocorrer. Com isso, fontes secundárias de ETR, como as lâmpadas fluorescentes, despertam o interesse em pesquisas sobre reciclagem de ETR contidos nelas. O presente trabalho tem como objetivo propor uma rota hidrometalúrgica para recuperar os ETR do pó de lâmpadas fluorescentes pós-consumo. A partir deste chegamos a uma rota de recuperação de ETR que incluem as etapas de lixiviação ácida, precipitação seletiva dos ETR, calcinação do precipitado e digestão do calcinado com HCl. Definiu-se que os parâmetros mais adequados para realizar a etapa de lixiviação compreendem o uso do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M, temperatura de 90°C, tempo de lixiviação de 6 horas e razão sólido/líquido de 20%. Depois de realizada a rota definida se obteve uma solução final com uma pureza de 85,24% de Ítrio e 90,46% de ETR totais. O estudo de purificação da solução usando extração por solvente para obter um produto com 99% de pureza ETR está em andamento.

**Palavras chave:** Lâmpadas fluorescentes, terras-raras, recuperação, rotas hidrometalúrgicas.

### **Abstract**

Rare-Earth Elements (REE) are essential in the development of emerging technologies and for a more sustainable economy. In the future, it is expected that high demand and limited supply to the market may occur. Thus, secondary sources of REE, such as fluorescent lamps, arouse interest in research on REE recycling contained within. The purpose of the present study was to propose a hydrometallurgical route to recover REE from fluorescent lamp. We define a REE recovery route that includes the steps of acid leaching, selective precipitation of REE, calcination of the precipitate and digestion of the calcinated with HCl. It was defined that the most suitable parameters to carry out the leaching step comprise the use of 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, temperature of 90°C, leaching time of 6 hours and solid/liquid ratio of 20%. After carrying out the defined route, a final solution with a purity of 85.24% of Yttrium and 90.46% of total REE was obtained. The solution purification study using solvent extraction to obtain a product with 99% ETR purity is ongoing.

**Key words:** Fluorescent lamps, rare earths, recovery, hydrometallurgical routes.

## 1. Introdução

As lâmpadas fluorescentes pós-consumo são uma importante fonte secundária de Elementos Terras-Raras (ETR), e podem se tornar uma fonte de ETR alternativa à mineração tradicional. Os processos de recuperação e reciclagem de ETR de produtos em fim de vida estão em fase de estudos laboratoriais buscando métodos eficientes de recuperação e purificação de ETR que sejam economicamente viáveis (BINNEMANS et al. 2014; TUNSU et al. 2015; XIE et al., 2014).

A recuperação de ETR a partir de lâmpadas fluorescentes assemelha-se aos processos utilizados para a extração de ETR de minérios, que através de processos hidrometalúrgicos visa alcançar uma solução concentrada do produto de interesse e com o mínimo de contaminantes possíveis (TAN et al., 2015; TUNSU et al. 2015). A rota hidrometalúrgica testada consistiu na lixiviação ácida realizada dos ETR, seguido da precipitação seletiva com ácido oxálico para separar os ETR de outros íons metálicos presentes na solução (TUNSU et al. 2015). A extração por solvente é a parte do processo de separação para a obtenção dos elementos de terras-raras individuais e de alta pureza.

## 2. Objetivos

Definir uma estratégia de recuperação dos elementos terras-raras presentes no pó fosfórico de lâmpadas fluorescentes a partir de processos hidrometalúrgicos.

## 3. Material e Métodos

Um estudo do processo de lixiviação com HCl dos ETR presente no pó de lâmpadas fluorescentes pós-consumo foi realizado. Os ensaios de lixiviação se realizaram de acordo com um planejamento fatorial incompleto ( $2^{4-1} = 8$ ). As variáveis independentes dos experimentos foram temperatura da lixiviação, concentração do ácido, tempo de lixiviação e relação massa de sólido/volume da solução ácida e a variável resposta o % de lixiviação dos ETR e das impurezas. As condições de cada ensaio são apresentadas na Tabela 1. Em cada ensaio se produziu 100 mL de lixiviado.

Tabela 1. Planejamento de experimentos para processo de lixiviação.

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Conc. Ácido (M)	Teor de sólidos (%)
1	60	4	1	10
2	90	4	1	20
3	60	6	1	20
4	90	6	1	10
5	60	4	2	20
6	90	4	2	10
7	60	6	2	10
8	90	6	2	20



A partir dos resultados, definimos as melhores condições da lixiviação clorídrica e sulfúrica e realizamos dois ensaios de lixiviação nestas condições para produzir 500 mL (maior escala) de lixiviado clorídrico e sulfúrico. Os ETR lixiviados foram precipitados com ácido oxálico na temperatura de 60°C depois da alcalinização da solução com NH<sub>4</sub>OH até pH = 1,0 - 1,5. O pH foi ajustado sempre que necessário. O precipitado foi calcinado à temperatura de 1000°C durante 4 horas. O calcinado se digeriu com HCl concentrado (12 M) a 200°C. Estes ensaios se realizaram com uma amostra do pó de lâmpada fluorescente pós-consumo fornecidas por uma empresa especializada no recolhimento e na reciclagem de lâmpadas fluorescente e caracterizada em Gonçalves et al. (2019). Todas as análises químicas se realizaram por Fluorescência de Raios-X (FRX) ou espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Planejamento Experimental da lixiviação com HCl

Na Tabela 2 apresentam-se os percentuais da extração de diferentes elementos obtidos nos ensaios de lixiviação clorídrica seguindo o planejamento experimental proposto. As análises químicas foram realizadas por FRX.

Tabela 2. Percentuais de extração dos elementos obtidos nos ensaios de lixiviação com HCl.

Ensaio	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
1	24,33	99,2	0	92,1	98,7	92,3	32	91,4	50	94,4
2	41,14	70,7	26,1	71,3	80	92,6	15	3,3	40,1	32,8
3	29,16	68,4	43,5	68,1	73,8	91,4	11,4	0	33,2	93,3
4	0	95,8	0	90,6	98,6	93,1	9,8	30,6	24	30,6
5	32,11	99,1	20,3	91,7	98,7	93,8	32,2	100	44,3	38,4
6	43,39	99,3	39,7	92,1	98,7	94	24,6	100	45,4	94,5
7	41,42	99,4	43,7	91,9	98,8	93,5	25,3	100	51,6	40,2
8	42,08	98,7	34,7	91,7	98,7	94,3	22,9	92,9	35,4	43,9

O ítrio é o ETR mais facilmente extraído, seguido do térbio, lantânio e Cério. Para a extração do ítrio a única variável cuja variação afetou positivamente esta e se mostrou estatisticamente significativa foi a concentração da solução de HCl. Não houve variáveis que influenciaram significativamente a extração do Tb, Ce e La. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 2, o ensaio com as melhores condições para lixiviação clorídrica foi o ensaio 5 (2M HCl, 60°C, 4 horas, 20% S/L).

### 4.2. Rota Clorídrica – Lixiviação, alcalinização, precipitação, digestão com HCl

Na Tabela 3 são apresentados a concentração dos elementos mais importantes presentes na lixivia clorídrica nas condições do Ensaio 5 no experimento em que se produziram 500 mL de solução. As análises químicas foram realizadas por ICP-OES.

Tabela 3. Concentrações e percentuais de extração dos elementos obtidos na lixiviação clorídrica em maior escala.

Elemento	Mg	Al	Si	P	Ca	Mn	Fe	Sb	Ba	Pb	Y	La	Ce	Tb
Concentração (g/L)	0,090	0,48	0,30	10,72	23,20	0,46	0,41	0,16	0,04	0,04	1,74	0,002	0,002	0,001
Concentração (mol/L)	0,004	0,009	0,01	0,173	0,58	0,008	0,004	0,0006	0,0003	0,0001	0,0098	7,2E-6	1,4E-5	1,9E-6
Lixiviação (%)	6,17	21,47	2,14	100	96,29	89,83	36,47	48,61	5,75	27,87	100	1,17	0,98	1,1

Nestas condições se recuperaram 100% do Ítrio, 1,1% do Tébrio, 0,98% do Cério e 1,17% do Lantânio presentes no pó fosfórico. Ocorreram as extrações dos contaminantes como: P, Ca, Mn, Sb, Fe, Pb e Al. As impurezas, exceto o cálcio e o chumbo, são menos extraídas na lixiviação clorídrica do que na lixiviação sulfúrica (GONÇALVES et al., 2019).

Na etapa de alcalinização do licor com  $\text{NH}_4\text{OH}$  quando o pH ficou em torno de 1,3, ocorreu a precipitação de hidróxidos na solução clorídrica. Na Tabela 4 é apresentada a composição do precipitado de hidróxido calcinado analisado por FRX.

Tabela 4. Análise química do precipitado de hidróxidos obtido durante a alcalinização da lixivia clorídrica (PPC=60,5).

Espécie	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SO}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MnO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{CeO}_2$	$\text{Tb}_4\text{O}_7$
Composição (%)	4,7	0	5,8	0,27	26	0,01	0	1,23	0,1	3	7,1	0	0	0

Depois da separação do precipitado a solução continuou sendo alcalinizada até pH 1,5 e em seguida adicionou-se ácido oxálico. A Tabela 5 apresenta o resultado das análises químicas por FRX do precipitado produzido pela adição de ácido oxálico.

Tabela 5. Composição química do precipitado de oxalato da lixivia clorídrica (PPC=60,5).

Espécie	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SO}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MnO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{CeO}_2$	$\text{Tb}_4\text{O}_7$
Composição (%)	0,83	0	0,37	0,11	0,68	0,8	0	36,8	0	0,18	0	0	0	0

De acordo com análise das Tabelas 4 e 5, observa-se que o ítrio precipitou como hidróxido e o cálcio como oxalato. Na Tabela 6 se mostram as concentrações químicas dos elementos presentes no licor após precipitação com ácido oxálico. As análises químicas foram feitas com ICP-OES.

Tabela 6. Concentrações de metais no licor clorídrico depois da precipitação dos oxalatos.

Elemento	Mg	Al	Si	P	Ca	Mn	Fe	Sb	Ba	Pb	Y	La	Ce	Tb	Eu
Concentração (g/L)	0,05	0,01	0,13	4,01	0,1	0,18	0,19	0	0	0	0	0	0	0	0

O precipitado de hidróxido obtido foi calcinado e digerido com HCl concentrado (12 M). Na Tabela 7, apresentam-se os dados da composição química do licor resultante da digestão com HCl analisado por ICP-OES.

Tabela 7. Composição química do licor resultante da digestão com HCl do hidróxido precipitado depois da lixívia clorídrica.

Elemento	Mg	Al	Si	P	Ca	Mn	Fe	Sb	Pb	Y	La	Ce	Tb	Eu
Concentração (g/L)	0,046	2,4	0,027	13,91	22,84	0,374	0,288	0,033	0,074	0,58	0,0081	0,0071	0	0,166
Composição (%)	0,11	5,89	0,07	34,13	56,04	0,92	0,71	0,08	0,18	1,42	0,02	0,02	0,00	0,41

O ítrio foi recuperado 5% da amostra original, enquanto o európio 21%. Não houve a completa dissolução do ítrio em HCl no processo de digestão, pois praticamente todo ele precipitou como hidróxido. É necessário a reavaliação e melhoria do procedimento de dissolução com HCl. A recuperação de La e Ce da amostra original foi 56% e 51%, respectivamente.

#### 4.3. Rota Sulfúrica – Lixiviação, alcalinização, precipitação, digestão com HCl

Após as análises dos resultados apresentados por Gonçalves et. al. (2019), realizou-se uma lixiviação sulfúrica em maior escala (500 mL), com as melhores condições de lixiviação dos ETR (2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90°C, 6 horas, 20% S/L). Na Tabela 8 apresentam-se os percentuais de lixiviação dos elementos e suas concentrações químicas na lixívia produzida. As análises químicas foram realizadas por ICP-OES.

Tabela 8. Concentrações e percentuais de extração dos elementos obtidos na lixiviação sulfúrica.

Elemento	Mg	Si	P	Ca	Mn	Fe	Sb	Ba	Pb	Y	La	Ce	Tb	Eu
Concentração (g/L)	0,21	0,414	20,5	0,49	0,94	1,99	0,72	0	0	3,72	0,002	0,008	0,004	0,181
Concentração (mol/L)	0,008	0,015	0,33	0,012	0,017	0,018	0,002	1,1E <sup>-6</sup>	9,6E <sup>-8</sup>	0,021	6,5E <sup>-6</sup>	5,9E <sup>-5</sup>	5,5E <sup>-5</sup>	0,001
Lixiviação (%)	12	3	100	2	100	100	100	0,02	0,02	100	0,89	3,67	2,75	100

Nestas condições se recuperaram 100% do Ítrio, 2,75% de Tébrio, 100% de Európio, 3,67% do Cério e 0,89% do Lantânio, presentes no pó fosfórico. Igualmente ocorreram as extrações dos contaminantes P, Mn, Fe e Sb.

Depois os ETR lixiviados se precipitaram com ácido oxálico em pH 1,5. Na tabela 9 são apresentados os resultados da análise de FRX do precipitado de oxalato calcinado.

Tabela 9. Análises químicas de FRX do precipitado de oxalato calcinado após lixiviação sulfúrica (PPC=17).

Espécie	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>
Composição (%)	43,3	0,5	3,7	5,8	2,9	8	0,6	5,5	0,1	0,69	11,5	0	0	0

Na Tabela 10 são apresentadas as concentrações dos elementos no licor produzido da digestão do calcinado. As análises químicas foram realizadas por ICP-OES.

Tabela 10. Concentrações dos elementos químicos no licor sulfúrico depois da precipitação dos oxalatos.

Elemento	Mg	Si	P	Ca	Mn	Fe	Sb	Pb	Y	La	Ce	Tb	Eu
Concentração (g/L)	0,08	0,19	7,16	0,2	0,33	0,77	0,26	0	0	0	0	0	0

A partir dos resultados apresentados na Tabela 10, observa-se que os ETR foram completamente precipitados na forma de oxalato. Na Tabela 11 apresentam-se os dados da composição química do licor produzido na digestão com HCl do precipitado de oxalato calcinado.

Tabela 11. Composição química do licor resultante da digestão com HCl do precipitado de oxalato calcinado obtido depois da lixívia sulfúrica. As análises químicas se realizaram por ICP-OES.

Elemento	Mg	Si	P	Ca	Mn	Fe	Sb	Pb	Y	La	Ce	Tb	Eu
Concentração (g/L)	0,0075	0	0,475	0,26	0,0424	0,11	0,0185	0	8,12	0,0036	0,02	0,00078	0,466
Composição (%)	0,08	0	4,98	2,73	0,44	1,12	0,19	0	85,24	0,04	0,21	0,08	4,89

O ítrio e o európio foram os principais ETR recuperados da amostra original, com 47% e 41% de recuperação, respectivamente. O ítrio é responsável por 85% da composição do licor preparado. Os principais contaminantes foram P, Ca e Fe, contribuindo para a composição total com 5%, 3% e 1%, respectivamente.

A quantidade total de ETR extraídos na lixiviação sulfúrica foi 3,9 g/L e na lixiviação clorídrica 1,9 g/L. Ao mesmo tempo, a lixiviação sulfúrica extrai menos impurezas do que a lixiviação clorídrica 25,3 g/L e 35,4 g/L, respectivamente. Dessa forma, conclui-se que a lixiviação sulfúrica é a rota mais adequada de extração dos ETR.

## 5. Conclusão

A partir deste estudo foi possível definir as melhores condições para recuperar os ETR presentes no pó de lâmpada fluorescente pós-consumo. A influência de diferentes variáveis sobre a recuperação de ETR no processo de lixiviação com HCl foi estudada. Foi comparada a lixiviação clorídrica com a sulfúrica e definimos que a melhor rota contou com uma etapa de lixiviação sulfúrica (2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 90°C, 6 horas, 20% S/L), precipitação seletiva dos ETR com ácido oxálico em pH 1,5, calcinação do precipitado e digestão com HCl do calcinado. Na etapa de lixiviação a extração de ítrio, európio foi de 100% e as de cério, térbio e lantânio 3,67%, 2,75% e 0,89%, respectivamente. Os valores de eficiência de precipitação dos ETR foram 100%. Depois da calcinação do precipitado de oxalato e a digestão com HCl concentrado do calcinado se obteve uma solução com uma pureza de 85,24% de ítrio e 90,46% de ETR totais. Na última etapa deste estudo serão definidas as melhores condições para obter uma solução de ETR com no mínimo 99% de pureza empregando a técnica de extração por solvente.

## 6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa do Programa de Capacitação Institucional; ao CETEM pela oportunidade e infraestrutura; ao Dr. Ysrael Marrero Vera pela orientação, atenção e constante auxílio na realização do trabalho. À Dra. Ellen C Giese, Dra. Marisa Nascimento e o bolsista PCI Fabio Gonçalves. Ao CNPq-SESCOOP (Nº processo CNPq 403048/2018-4) pelo financiamento do projeto.

## 7. Referências Bibliográficas

BINNEMANS, K.; JONES, P.T.; VAN GERVEN, T.; YANG, Y.; WALTON, A.; BUCHERT, M. Recycling of rare earths: a critical review. **J. Clean. Prod.**, 51, p.1-22, 2013.

GONÇALVES, F.S.; GIESE, E.C. Obtenção de terras-raras a partir do pó fosfórico de lâmpadas esgotadas = Recovery of rare earth elements from phosphor powder from depleted lamps. In: Jornada do Programa de Capacitação Interna do CETEM, Ed.8. Rio de Janeiro, **Anais...**Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2019.

TAN, Q.; LI, J.; ZENG, X. Rare earth elements recovery from waste fluorescent lamps: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 45:7, p.749-776, DOI: 10.1080/10643389.2014.900240, 2015.

TUNSU, C.; PETRANIKOVA, M.; GERGORIC, M.; EKBERG, C.; RETEGAN, T. Reclaiming rare earth elements from end-of life products: a review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations. **Hydrometallurgy**, v.156, p.239-258, 2015.

# **Desenvolvimento de aplicativo para especificadores de rochas ornamentais**

## **Application development for dimension stones specifiers**

**Bruna Xavier Faitanin**

Bolsista PCI, Geóloga

**Francisco Wilson Hollanda Vidal**

Supervisor, Engenheiro de Minas, D. Sc.

**Leonardo L. Lyrio da Silveira**

Co-supervisor, Geólogo, D. Sc.

### **Resumo**

As rochas naturais possuem particularidades distintas e seu comportamento físico-mecânico varia de acordo com as solicitações de uso. A utilização delas como elemento construtivo deve atender a exigências acerca da sua qualidade, que é obtida por meio de ensaios tecnológicos e análise petrográfica. A partir dos resultados é que se tem um direcionamento para a aplicação das mesmas. Com o objetivo de desenvolver um aplicativo para orientar os profissionais especificadores de rochas ornamentais, utilizou-se métodos estatísticos multivariados, bem como, PCA (Principal Component Analysis) e AHP (Analytic Hierarchy Process) para tratar os dados e classificar as rochas de acordo com o uso pretendido. Por meio de um algoritmo que verifica quais rochas atenderam aos critérios estabelecidos, foi possível especificar todas as rochas cadastradas no banco de dados.

**Palavras chave:** Rochas ornamentais, aplicativo, PCA, AHP, classificação.

### **Abstract**

Natural rocks have different characteristics and their physical-mechanical behavior varies according to the use requests. Their use as a constructive element must meet requirements regarding their quality, which is obtained through technological tests and petrographic analysis. Based on the results, it is possible to have a direction for their application. In order to develop an application to guide professionals who specify dimension stones, multivariate statistical methods were used, as well as PCA (Principal Component Analysis) and AHP (Analytic Hierarchy Process) to treat the data and classify the rocks according to the intended use. Through an algorithm that checks which rocks met the established criteria, it was possible to specify all rocks registered in the data base.

**Key words:** Dimension stones, application, PCA, AHP, classification.

## 1. Introdução

As rochas naturais são amplamente utilizadas para ornamentação e revestimento, devido a sua variedade de cores e estruturas. Cada rocha possui particularidades distintas e seu comportamento físico-mecânico varia de acordo com as solicitações de uso. Com isso, sua utilização na construção civil deve atender a certas exigências acerca da sua qualidade, que é obtida por meio de ensaios tecnológicos e análise petrográfica. A partir dos resultados, é que se tem um direcionamento para a aplicação das mesmas. Porém, esses parâmetros não são traduzidos de forma clara aos profissionais especificadores - arquitetos e *designers* - visto que grande parte desses não possuem conhecimentos específicos sobre as propriedades dos materiais rochosos. Este trabalho é a parte final do projeto iniciado em setembro de 2019, com intuito de estudar a correlação entre as características petrográficas e tecnológicas das rochas ornamentais e gerar um material orientativo/instrutivo aos profissionais especificadores.

## 2. Objetivos

O objetivo deste trabalho é elaborar um aplicativo que permita a classificação das rochas ornamentais de acordo com o ambiente de uso, a fim de orientar a especificação por meio dos arquitetos e *designers*.

## 3. Material e Métodos

Para o desenvolvimento desse trabalho foram realizadas as seguintes etapas: levantamento de dados, correlação entre as propriedades tecnológicas e petrográficas das rochas, determinação dos ensaios principais para cada ambiente de uso e classificação das rochas. Os resultados de ensaios tecnológicos e análises petrográficas foram obtidos por meio do Atlas de Rochas Ornamentais do Espírito Santo (CPRM, 2013) e relatórios de ensaios fornecidos pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) e Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) e foram compilados em um banco de dados, totalizando 201 rochas.

Para obtenção da correlação entre as propriedades tecnológicas e petrográficas das rochas utilizou-se o *software Past 3.0* e as características: massa específica aparente (M E), absorção d'água (AB), desgaste abrasivo *Amsler* (DE) dilatação térmica (DT), compressão uniaxial (CO), resistência ao impacto de corpo duro (IM), resistência à tração na flexão (FL3), resistência à flexão por carregamento em 4 pontos (FL4), granulação fina, média e grossa, grau de micro fissuramento baixo, médio e alto, grau de alteração baixo, médio e alto, estrutura maciça e anisotrópica e mineralogia. Os dados foram inseridos no *software* e submetidos à Análise de Principais Componentes (PCA), que é uma técnica de análise multivariada, muito utilizada para analisar inter-relações entre um grande número de variáveis e explicar essas variáveis em termos de suas dimensões próprias (Componentes). Para esse trabalho utilizou-se a matriz de correlação, logo não foi necessário padronizar os dados.

A classificação das rochas segundo o ambiente de uso se baseou nos resultados de ensaios tecnológicos, onde foi analisado se os resultados se enquadravam ou não nos parâmetros de referência sugeridos nos documentos técnicos “As Rochas Ornamentais e de Revestimento” (CHIODI FILHO e CHIODI, 2019), “Orientações para Especificação de Rochas Ornamentais” (FRASCÁ, et. al., 2019) e no “Guia de Aplicação de Rochas em Revestimentos - Projeto Bula” (CHIODI FILHO e RODRIGUES, 2009). Porém, a maior parte das rochas cadastradas não possui resultados de todos os ensaios e isso acarretava em uma eliminação delas no momento da classificação. Partindo do pressuposto de que em cada ambiente de uso as solicitações as quais as rochas são submetidas variam, não há necessidade de analisar todos os ensaios em todos ambientes de uso. Por exemplo, não há porque analisar a resistência ao desgaste de uma rocha que será utilizada em revestimento vertical, por isso, optou-se por estabelecer os ensaios mais importantes (ensaios principais) para cada ambiente de uso.

Para essa etapa utilizou-se o método AHP (Analytic Hierarchy Process), que é um método de multicritério utilizado em tomadas de decisões complexas, por meio de uma ferramenta disponível na web, chamada AHP Online System - AHP-OS. Determinaram-se os ensaios tecnológicos e as características petrográficas, a saber: Massa específica aparente (ME), Absorção d'água (AB), Desgaste Abrasivo Amsler (DE) Dilatação Térmica (DT), Compressão Uniaxial (CO), Resistência ao Impacto de Corpo Duro (IM), Resistência à Tração na Flexão (FL3), Resistência à Flexão por carregamento em 4 pontos (FL4) e Granulação, Grau de microfissuramento, Grau de alteração, Estrutura, Mineralogia, Porcentagem de quartzo, Porcentagem de feldspatos e Porcentagem de calcita/dolomita. Os ambientes de uso estabelecidos foram: pisos residenciais e comerciais, com molhagem eventual e frequente; pisos elevados residenciais e comerciais, com molhagem eventual e frequente; paredes, com molhagem eventual e frequente; fachadas convencionais; fachadas ventiladas e pias/bancadas.

Para o desenvolvimento do sistema de gestão de dados e da API utilizou-se a linguagem “.NET”. O banco de dados utilizado foi o “SQL Server” e para o registro das imagens, utilizou-se um repositório de arquivos. Esse ambiente foi todo hospedado em Nuvem Azure. O desenvolvimento do aplicativo foi feito utilizando linguagem Angular, com Framework Ionic e foi hospedado inicialmente (ambiente de testes) na plataforma Ionic e depois migrado para o Firebase (Google). Todos os ambientes montados em nuvem foram construídos em caráter de teste, utilizando camadas de custo muito baixo ou gratuitas, e as linguagens “.NET/Angular/Ionic” são todas open-source.

#### **4. Resultados e Discussão**

Depois de inseridos no *software* Past, os dados foram submetidos à Análise de Principais Componentes, gerando 36 componentes principais, correspondentes as 36 variáveis em questão (características tecnológicas e petrográficas das rochas). A Figura 1 exibe o gráfico contendo a correlação entre as variáveis (características petrográficas e tecnológicas) baseada nos resultados de ensaios das rochas.



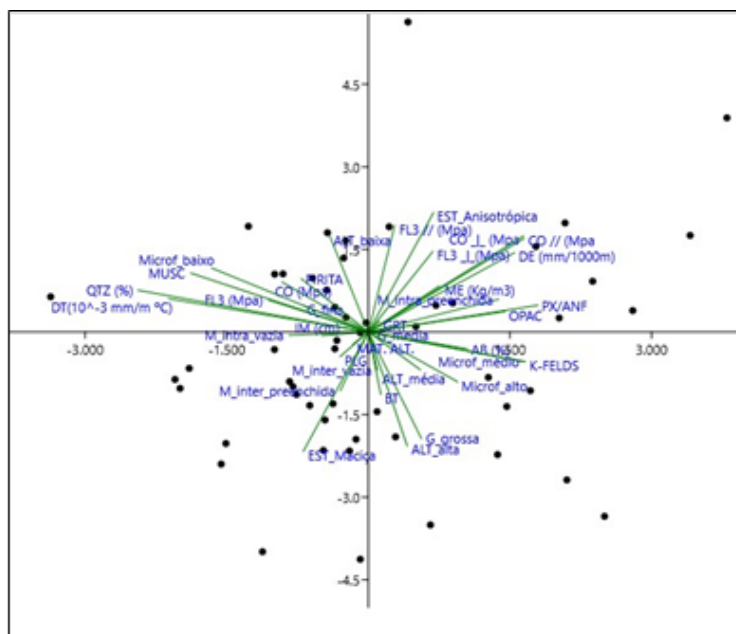


Figura 1. Correlação entre as características petrográficas e propriedades tecnológicas das rochas ornamentais.

A correlação entre as características é analisada de acordo com o ângulo entre os vetores, quanto mais próximos de 0°, maior é a correlação, logo, tem-se uma correlação positiva e quanto mais próximos de 180°, menor é a correlação entre as características, tem-se então, uma correlação negativa. Analisando o gráfico, observa-se que o ângulo entre o vetor “AB” e o vetor “k-felds” é praticamente zero, logo, quanto maior a porcentagem de feldspato potássico na rocha, maior o resultado do ensaio de absorção d’água. O vetor “DT” encontra-se à aproximadamente 180° dos vetores “grau micro fissuramento médio e alto”, evidenciando uma correlação negativa, ou seja, quanto maior o grau de micro fissuramento da rocha, menor é o resultado do ensaio de dilatação térmica. Realizaram-se essas análises para todas as características, obtendo a correlação entre elas e após isso, pode-se notar que as correlações positivas e negativas entre as características petrográficas e tecnológicas das rochas ornamentais coincidem com a realidade.

Em relação ao método AHP, a partir das comparações paritárias dos critérios e subcritérios e avaliação da razão de consistência (RC) das matrizes, obteve-se uma escala prioritária dos ensaios tecnológicos e então foram estabelecidos os ensaios mais importantes para cada ambiente de uso, que são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Ensaio tecnológico mais importantes para cada ambiente de uso.

PRI ME	PRI MF	PRE	PCI ME	PCI MF	PCE	PEI ME	PEI MF	PEE	P MF	FC	FV	BI	BE
CO	AB	AB	DE	DE	DE	FL3	FL3	FL3	AB	AB	FL3	AB	AB
	CO	DT	CO	AB	AB	FL4	AB	AB		D	DT	FL3	FL3
		CO		CO	DT		FL4	DT			AB	FL4	DT
					CO			FL4			FL4		FL4

ME: molhagem eventual; MF: molhagem frequente; PRI: pisos residenciais internos; PRE: pisos residenciais externos; PCI: pisos comerciais internos; PCE: pisos comerciais externos; PEI: pisos elevados internos; PEE: pisos elevados externos; P: paredes; FC: fachadas convencionais; FV: fachadas ventiladas; BI: pias e bancadas internas; BE: pias e bancadas externas; AB: Absorção d’água, DE: Desgaste Amsler, DT: Dilatação Térmica, CO: Compressão Uniaxial, FL3: Resistência à Tração na flexão, FL4: Resistência à flexão em 4 pontos.

Após todos os dados serem cadastrados no sistema de gestão, que foi hospedado na Nuvem Azure – Microsoft, foi possível visualizar as telas do aplicativo. A figura 2 exibe a página inicial, onde é possível clicar nas opções “Escolher rocha”, “Observações”, “Cuidados”, “Quem somos” e “Metodologia”. Selecionando a primeira opção, o aplicativo exibirá a aba mostrada na Figura 3, onde o usuário irá escolher a cor da rocha e o ambiente de uso que deseja.



Figura 2. Página inicial do aplicativo.

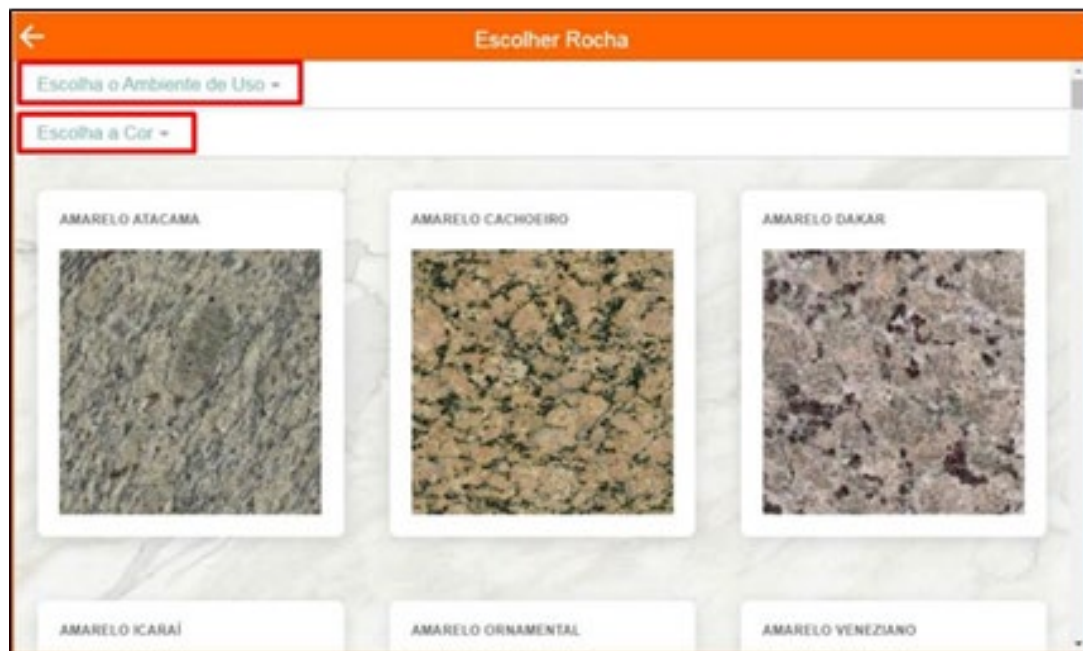


Figura 3. Aba “Escolher rocha”.

Em seguida, o aplicativo exibirá somente as rochas que se enquadraram nos critérios estabelecidos para aquele ambiente de uso (Figura 4).

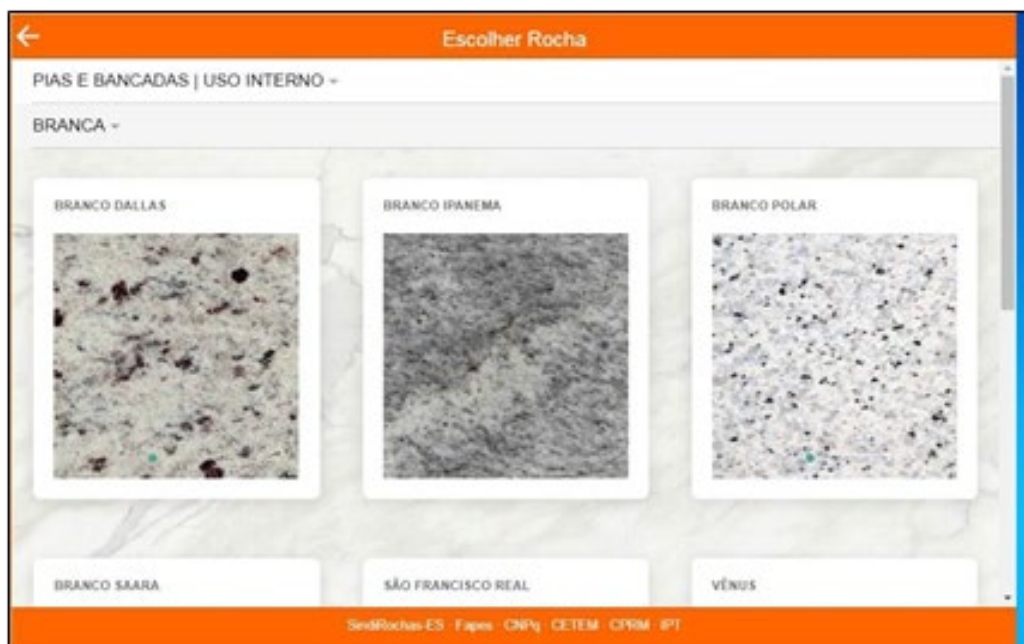


Figura 4. Rochas de cor branca sugeridas para utilizar em pias e bancadas de uso interno.

Após clicar sobre a rocha desejada, se houver mais de uma foto cadastrada, o usuário poderá visualizar outras imagens da mesma aplicada em alguns locais, basta deslizar para o lado (Figura 5).

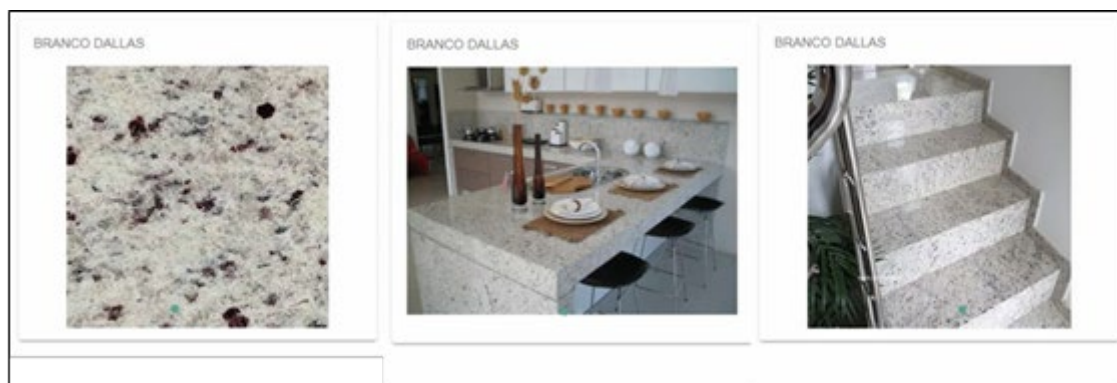


Figura 5. Exibição de imagens da rocha selecionada “Branco Dallas”.

## 5. Resultados e Discussão

Por meio da Análise de Principais Componentes foi possível obter uma correlação entre as propriedades tecnológicas e petrográficas das rochas e utilizá-las como base para atribuição de pesos às matrizes de julgamento do método AHP. Tal método auxiliou de forma satisfatória na classificação das rochas ornamentais, visto que foi possível estabelecer uma priorização entre seus ensaios tecnológicos e características petrográficas e posteriormente classificá-las de acordo com o ambiente de uso, utilizando como critério de qualificação, os parâmetros de referência sugeridos nos documentos técnicos.

## 6. Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida (Processo 301875/2021-9), ao IPT por fornecer resultados de ensaios, a CPRM por fornecer imagens das rochas, ao meu co-supervisor D.Sc. Leonardo L. Lyrio da Silveira por toda orientação, ao Douglas Dias Fiorio pelo apoio na parte de programação e ao CETEM por todo apoio.

## 7. Referências Bibliográficas

ABIROCHAS. 2020. Exportações/Importações Brasileiras - Balanço. Disponível em: <https://abirochas.com.br/site/balancos/>. Acesso em: 22/09/2020.

ALVES, J. R. X.; ALVES, J. M. **Definição de localidade para instalação industrial com o apoio do método de análise hierárquica (AHP)**. Production, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 13-26, jan./mar. 2015. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-65132015000100013&lng=pt&tng=pt](https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-65132015000100013&lng=pt&tng=pt). Acesso em: 25/08/2020.

ANFACER. 2020. Setor cerâmico - Números do setor. Disponível em: <https://www.anfacer.org.br/numeros-do-setor>. Acesso em: 22/09/2020  
CHIODI FILHO, C.; CHIODI, D. **As rochas ornamentais e de revestimento**. Brasília: ABIROCHAS, 2019. Disponível em: [http://cms.academiadarocha.com.br/wp-content/uploads/2020/06/DT\\_Arquitetura/DTA\\_01/DTA-01.html](http://cms.academiadarocha.com.br/wp-content/uploads/2020/06/DT_Arquitetura/DTA_01/DTA-01.html). Acesso em: 25/08/2020.

CHIODI FILHO, C.; RODRIGUES, E. **Guia de aplicação de rochas em revestimentos - Projeto Bula**. São Paulo: ABIROCHAS, 2009.

FIGUEIREDO, D. B., SILVA JÚNIOR, J. A. Desvendando os Mistérios do Coeficiente de Correlação de Pearson (r). Revista Política Hoje, vol. 18, n. 1, 2009.

FILHO, R. S. et al. **Atlas de Rochas Ornamentais do Estado do Espírito Santo**. Brasília: CPRM, 2013.

FRASCÁ, M. H. B. de O.; RODRIGUES, E. de P.; PALDÊS, R. J. A. **Orientações para especificação de rochas ornamentais**. Brasília: ABIROCHAS, 2019. Disponível em: [http://cms.academiadarocha.com.br/wpcontent/uploads/2020/06/DT\\_Arquitetura/DTA\\_11/DTA-11.html](http://cms.academiadarocha.com.br/wpcontent/uploads/2020/06/DT_Arquitetura/DTA_11/DTA-11.html). Acesso em: 25/08/2020.

GOTELLI, N. J., ELLISON, A. M. Princípios de Estatística em Ecologia. Porto Alegre: Artmed, 2011.

REGAZZI, A. J. Análise multivariada, notas de aula INF 766, Departamento de Informática da Universidade Federal de Viçosa, vol. 2, 2000.

SILVA, D. M. R. **Aplicação do método AHP para a avaliação de projetos industriais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 128. 2007. Disponível em: [http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0511098\\_07\\_cap\\_03.pdf](http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0511098_07_cap_03.pdf). Acesso em: 11/11/2019.

VICINI, L. Análise Multivariada da Teoria à Prática. Monografia. Especialização - Universidade Federal de Santa Maria, 2005.

# **Avaliação da homogeneidade de materiais de referência de agrominerais: rochas basálticas e diabásicas**

## **Homogeneity assessment of agromineral reference materials: basaltic and diabasic rocks**

**Carla de Matos Ribeiro**

Bolsista PCI, Química, M. Sc.

**Maria Alice Cabral de Goes**

Supervisora, Eng. Metalúrgica, D. Sc.

### **Resumo**

A avaliação da homogeneidade de um material de referência é um requisito da ISO 17034. O presente trabalho descreve a abordagem adotada para usar os dados da caracterização dos materiais de referência de basalto e diabásio, para a avaliação da homogeneidade. A heterogeneidade entre unidades de MR é quantificada por análise de variância de projeto aninhado (*nested design*) com dois estágios. Um estudo experimental combinado para avaliação da homogeneidade e caracterização interlaboratorial de materiais de referência demanda um planejamento mais detalhado e abrangente, além de pessoal com qualificação específica para a análise estatística dos dados, possibilitando a redução dos custos de produção por requerer menor número de análises químicas.

**Palavras chave:** material de referência, homogeneidade, basalto, diabásio.

### **Abstract**

The homogeneity assessment of a reference material (RM) is a ISO 17034 requirement. The present work describes the approach adopted to use the characterization data of the basalt and diabase reference materials to assess homogeneity. The heterogeneity between RM units is quantified by analysis of variance of a 2-stage nested design. A combined experimental study to assess the homogeneity and interlaboratory characterization of reference materials requires a more detailed and comprehensive planning, in addition to personnel with specific qualifications for the statistical analysis of the data, enabling the reduction of production costs by requiring fewer chemical analyses.

**Key words:** reference materials, homogeneity, basalt, diabase.

## 1. Introdução

Agrominerais são matérias primas de origem mineral indispensáveis para viabilizar a agricultura brasileira, uma vez que os solos brasileiros necessitam de nutrientes para manter sua produtividade. Com a variedade de elementos disponíveis em território nacional, é possível aproveitar diversas rochas como fontes alternativas e condicionadores de solo para alcançar padrões de fertilidade compatíveis com a necessidade de cada região, gerando mecanismos sustentáveis de desenvolvimento econômico e ambiental (FERNANDES et al., 2010).

Material de referência certificado (MRC) é um material, suficientemente homogêneo e estável, caracterizado por uma abordagem metrologicamente válida, para uma ou mais propriedades de interesse especificadas, acompanhado por um certificado que fornece os valores de cada propriedade e sua respectiva incerteza associada para um nível de confiança estabelecido e declaração de rastreabilidade metrológica (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2015).

O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é acreditado como produtor de MRC de minérios e minerais, em conformidade com a ISO 17034 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2016), pela American Association for Laboratory Accreditation - A2LA, tendo mantido sua acreditação desde junho de 2011 (CETEM, 2021). A produção de MRC de agrominerais de rochas basálticas e diabásias, em desenvolvimento no CETEM, é um dos projetos do Subprograma II – Agrominerais do Programa Minerais Estratégicos do Plano Diretor do CETEM 2017-2022 (CETEM, 2021a).

A maioria dos materiais de referência (MR) de origem natural, como minérios e rochas, é preparada como lotes de unidades. Embora a magnitude das diferenças entre as unidades possa ser pequena ou até mesmo desprezível após operações de fragmentação e homogeneização do material, é sempre necessário avaliar a variação do valor de propriedade entre unidades de MR (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2017).

A abordagem de avaliação da homogeneidade utilizada pelo CETEM na produção de 16 MRCs de bauxita, 1 MRC de minério sulfetos de cobre, 1 MRC de concentrado de sulfetos de cobre e 2 MRCs de resíduos de mineração, consistiu na seleção de 10 a 30 unidades de MR do lote e posterior realização de medições das propriedades de interesse em cada unidade de MR, em triplicata, em condições de repetibilidade, utilizando método analítico adequado, por um laboratório. A heterogeneidade entre unidades de MR foi quantificada por análise de variância fator único (CETEM, 2020).

A abordagem de combinação de estudo de homogeneidade com a caracterização interlaboratorial do material de referência foi utilizada por Linsinger e Bacquart (2019) na produção dos materiais de referência de titânio ERM-EB090a e ERMEB090b, visando a redução dos custos de análise química e a economia do número de unidades de MR. A mesma abordagem foi empregada por Chui e Bispo (2005) para a confirmação da homogeneidade de material de referência de silício metálico IPT 134.

## **2. Objetivo**

O presente trabalho tem por objetivo descrever a abordagem adotada para usar os dados da caracterização dos materiais de referência de basalto e diabásio, para a avaliação da homogeneidade.

## **3. Materiais e Métodos**

### **3.1. Material**

As unidades de material de referência de basalto (BSSP-1 e BSSP-2) e diabásio (DBSP-1 e DBPR-1) consistem em cerca de 80 g de material em pó, com aproximadamente 95 % passante em 0,075 mm, embalado a vácuo em oito sachês, revestidos com PET+alumínio+PE, contendo, no mínimo, 9 g de material cada.

### **3.2. Propriedades de Interesse**

As propriedades de interesse inicialmente foram selecionadas com base nas especificações da Instrução Normativa Nº 5 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2016): teores de CaO, MgO e K<sub>2</sub>O (bases), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (macronutriente), B, Cl, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Si e Zn (micronutrientes), As, Cd, Hg e Pb (elementos potencialmente tóxicos).

### **3.3. Laboratórios**

Doze laboratórios de análises minerais, com capacitação técnica, de gestão e infraestrutura para análises de rochas foram identificados para participar do estudo de caracterização dos MR.

### **3.4. Seleção de unidades e planejamento experimental**

Foram selecionadas 36 unidades de cada lote de MR, usando um esquema de amostragem aleatória estratificada. O planejamento experimental para cada MR envolve a realização de medição de cada propriedade de interesse, em duplicata independente, em três unidades de MR, por cada método analítico escolhido pelo laboratório. A realização das seis medições de cada grupo laboratório/método, em um período de pelo menos 2 dias, garante a estimação do desvio-padrão do método analítico sob condições de precisão intermediária (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 1994).

### **3.5. Análise Estatística**

Inicialmente, é realizada a inspeção dos resultados dos grupos laboratório/método para avaliar tendências no processo de medição, valores *outliers* e tendências no processamento do MR, utilizando técnicas gráficas e as estatísticas de consistência *h* e *k* de Mandel (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2019). A heterogeneidade entre unidades de MR é quantificada por análise de variância de um projeto de experimento *2-stage nested design* (MONTGOMERY, 1976).

#### 4. Resultados e Discussão

O esquema do estudo combinado para avaliação da homogeneidade e caracterização interlaboratorial dos materiais de referência de basalto e diabásio é mostrado na Figura 1.

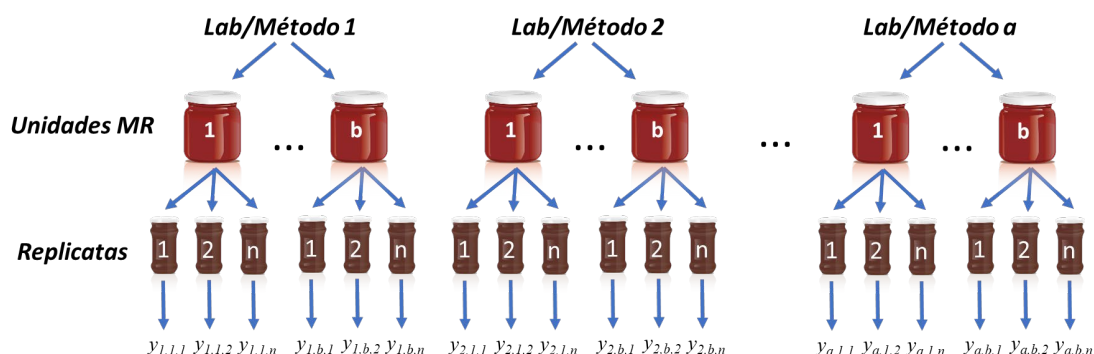


Figura 1. Esquema do projeto de experimento 2-stage nested design.

Em um projeto aninhado, os níveis do fator B (unidade de MR) não são idênticos entre si nos diferentes níveis do fator A (laboratório/método), embora possam ter os mesmos rótulos. No estudo em questão, as unidades de MR não são as mesmas nos diferentes grupos laboratório/método. O modelo estatístico linear para o projeto de experimento 2-stage nested design é expresso na Equação 1.

$$y_{ijk} = \mu + \tau_i + \beta_{j(i)} + \varepsilon_{k(ij)} \quad \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, b \\ k = 1, 2, \dots, n \end{cases} \quad (1)$$

O subscrito  $j(i)$  indica que  $j$ -ésimo nível do fator “unidade de MR” está aninhado sob o  $i$ -ésimo nível do fator “laboratório/método”. Como as réplicas estão aninhadas nas combinações dos tratamentos, o subscrito  $k(ij)$  é usado para o termo de erro experimental. As tabelas de análise de variância e expectativa de média quadrática, para fatores A e B aleatórios, são mostradas nas Tabelas 1 e 2 (MONTGOMERY, 1976).

Tabela 1. Análise de variância para projeto de experimento aninhado com dois estágios.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática
Fator A	$bn \sum_{i=1}^a (\bar{y}_i - \bar{\bar{y}})^2$	$a - 1$	$MS_A$
Fator B dentro de A	$n \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b (\bar{y}_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$a(b - 1)$	$MS_{B(A)}$
Erro	$\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n (y_{ijk} - \bar{y}_{ij})^2$	$ab(n - 1)$	$MS_E$
Total	$\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n (y_{ijk} - \bar{\bar{y}})^2$	$abn - 1$	



Tabela 2. Expectativa de média quadrática para projeto de experimento aninhado com dois estágios.

<b>E(MS)</b>	<b>Fatores A e B aleatórios</b>
$E(MS_A)$	$\sigma^2 + n\sigma_\beta^2 + bn\sigma_\tau^2$
$E(MS_{B(A)})$	$\sigma^2 + n\sigma_\beta^2$
$E(MS_E)$	$\sigma^2$

A análise de variância decompõe a variabilidade total em função das fontes de variação, possibilitando a quantificação da variação entre unidades ( $s_{db}$ ) e da variação dentro da unidade ( $s_{wb}$ ), conforme Equações 2 e 3.

$$s_{wb}^2 = MS_E \quad (2)$$

$$s_{db}^2 = \frac{(MS_{B(A)} - MS_E)}{n} \quad (3)$$

A variação dentro da unidade ( $s_{wb}$ ) é uma estimativa do desvio-padrão do método analítico sob condições de precisão intermediária, i.e., o erro experimental. A variação entre unidades ( $s_{db}$ ) é uma estimativa do componente de incerteza associado à heterogeneidade entre unidades ( $u_{bb}$ ). No caso de método analítico não suficientemente preciso, a incerteza de heterogeneidade entre unidades ( $u_{bb}$ ) é calculada pela Equação 4 (LINSINGER, 2001).

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{MS_E}{n}} \sqrt{\frac{2}{\nu_{MS_E}}} \quad (4)$$

Em que  $\nu_{MS_E}$  é grau de liberdade associado ao erro experimental ( $MS_E$ ).

## 5. Conclusão

Um estudo experimental combinado para avaliação da homogeneidade e caracterização interlaboratorial de materiais de referência demanda um planejamento mais detalhado e abrangente, além de pessoal com qualificação específica para a análise estatística dos dados, possibilitando a redução dos custos de produção por requerer menor número de análises químicas.

## 6. Agradecimentos

Sou grata à equipe do Programa Material de Referência Certificado do CETEM, pelo apoio ao desenvolvimento deste projeto. Ao suporte financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao CETEM, pela bolsa concedida através do Programa de Capacitação Institucional (PCI).

## 7. Referências Bibliográficas

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL. CETEM. **Programa Material de Referência Certificado. Procedimento Específico PE 01 rev. 17.** Produção de Material de Referência. Rio de Janeiro: CETEM, 2020.

\_\_\_\_\_. **Programa Material de Referência Certificado.** Rio de Janeiro. CETEM, 2021. Disponível em <<https://www.cetem.gov.br/mrc>> Acesso em: out. 2021.

\_\_\_\_\_. **Plano Diretor da Unidade – PDU 2017 – 2022.** Rio de Janeiro. CETEM, 2021a. Disponível em: <<https://www.gov.br/mcti/pt-br/rede-mcti/cetem/aceso-a-informacao/documentos-de-gestao/plano-diretor-da-unidade-pdu>> Acesso em: out. 2021.

BRASIL. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.** Instrução Normativa Nº 5, de 10 de março de 2016. Brasília, 2016. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-5-de-10-3-16-remineralizadores-e-substratos-para-plantas.pdf>>. Acesso em: out. 2020.

CHUI, Q. S. H.; IAMASHITA, C. O.; BISPO, J. M. A. Estudo de homogeneidade de lote de material silício metálico candidato a material de referência. **Química Nova**, v.28, nº 3, p.497-501, 2005.

FERNANDES, F. R. C.; LUZ, A. B.; CASTILHO, C. C. **Agrominerais para o Brasil.** Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. 297p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO GUIDE 30:2015** Reference materials – Selected terms and definitions. Geneva: ISO 2015.

\_\_\_\_\_. **ISO 17034:2016.** General requirements for the competence of reference material producers. Geneva: ISO, 2016.

\_\_\_\_\_. **ISO GUIDE 35:2017.** Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability. Switzerland: ISO2017.

\_\_\_\_\_. **ISO 5725-2:2019.** Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method. Switzerland: ISO 2019.

\_\_\_\_\_. **ISO 5725-3:1994.** Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method. Switzerland: ISO 1994.

LINSINGER, T. P. J.; PAUWELS, J.; VAN DER VEEN, A. M. H.; SCHIMMEL, H.; LAMBERTY, A. Homogeneity and stability of reference materials. **Accreditation and Quality Assurance**. v.6, p.20-25, 2001.

LINSINGER, T. P. J.; BACQUART, T. Alternative designs for the assessment of homogeneity: use of characterization data. **Accreditation and Quality Assurance**, v.21, p.281-287.2019.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments.** 7.ed. New York, John Willey and Sons, Inc., 1976. 418p.

# **Flotação de carbonatos como etapa previa de concentração de um minério de pirocloro**

## **Carbonates flotation as a previous stage of pyrochlore ore concentration**

**Carlos Henrique B. Joaquim**  
Bolsista PCI, Técnico em Petróleo e Gás

**Hudson Jean Bianchini Couto**  
Supervisor, Eng. Químico, D. Sc.

### **Resumo**

O CETEM vem desenvolvendo estudos de pesquisa e desenvolvimento focados no aumento da recuperação metalúrgica de  $Nb_2O_5$  com amostras do circuito de flotação de uma planta de concentração de pirocloro. Antes da flotação de pirocloro o circuito possui etapas previas de flotação de carbonatos e silicatos. Foram realizados ensaios de flotação em colunas de 3" e 2" em escala Mini Planta Piloto (MPP) para a otimização dos parâmetros de flotação de carbonatos, como vazão de ar, dosagem de reagentes, assim como da avaliação da etapa de deslamagem do minério. Após análise dos resultados das Rota 1 (sem etapa de deslamagem), e Rota 2 (considerando a etapa de deslamagem) de flotação de carbonatos foi verificado a necessidade da etapa de deslamagem, visando uma maior recuperação de CaO no concentrado *cleaner* e menor de teor de CaO no afundado para posterior etapa de flotação.

### **Abstract**

CETEM has been carrying out research and development studies focused on increasing the metallurgical recovery of  $Nb_2O_5$  with samples from the flotation circuit of a pyrochlore concentration plant. Before pyrochlore flotation, the circuit has previous stages of carbonate and silicate flotation. Flotation tests were carried out in 3" and 2" columns on a Mini Pilot Plant (MPP) scale to optimize the carbonate flotation parameters, such as air flow, dosage of reagents, as well as the evaluation of the ore desliming step. After analyzing the results of Route 1 (without desliming step) and Route 2 (considering the desliming step) of carbonate flotation, the need for the desliming step was verified, aiming at a higher recovery of CaO in the cleaner concentrate and lower content of CaO in the sink for subsequent flotation step.

## 1. Introdução

O circuito de concentração de pirocloro da planta em estudo aplica operações de britagem, moagem, deslamagem, condicionamento, flotação de carbonatos, flotação de silicatos e por fim flotação de pirocloro. O P80 da moagem é em torno de 90 $\mu$ m e todo o circuito de flotação é composto por células mecânicas convencionais (Espinosa Gomez, 1987; Gibson et al., 2015). O projeto tem por objetivo geral avaliar a possibilidade de concentração de pirocloro contido nos rejeitos depositados na barragem de uma planta de pirocloro, aplicando colunas em todas as etapas de flotação. O circuito consiste nas seguintes operações unitárias: Peneiramento na malha de 106  $\mu$ m (150#); moagem; deslamagem; flotação de carbonatos; desaguamento; flotação de silicatos; flotação de pirocloro; peneiramento na malha de 178  $\mu$ m (80#) e por fim separação magnética de alta intensidade, caso necessário.

## 2. Objetivos

Este trabalho tem por objetivo geral avaliar a etapa prévia de flotação de carbonatos, visando otimizar as condições operacionais do processo.

## 3. Material e Métodos

### 3.1. Amostras

Para a execução dos ensaios deste projeto foram recebidos no CETEM amostras de minérios do rejeito de pirocloro da planta de concentração mineral da empresa contratante. Foram recebidos 8 bags com uma massa de, aproximadamente, 1,5 toneladas em cada bag. Também foram recebidas 20 bombonas de 1000 L da água de processo utilizada na planta industrial.

### 3.2. Preparação da Amostra

As amostras recebidas se encontravam em base seca, com a umidade em torno de 14%. Após o recebimento da amostra foram efetuadas as etapas de secagem, homogeneização, a pilha cônica e, por fim, a pilha alongada para a retirada de amostras representativas para a caracterização e também para a alimentação da etapa de classificação

### 3.3. Estudos de Flotação

A Tabela 1 apresenta as duas rotas utilizadas nos estudos de flotação de carbonatos realizados.

Tabela 1. Resumo dos ensaios de flotação das rotas 1 e 2 realizados.

Rota	Preparação da amostra	Equipamento	Testes
1	< 106 $\mu$ m, sem deslamagem	MPP-Colunas	14
2	< 106 $\mu$ m, deslamagem (1est.*)	MPP-Colunas	26

Foram realizados ensaios de flotação em colunas de 3" e 2" em escala Mini Planta Piloto (MPP) para a otimização dos parâmetros de flotação, como vazão de ar, dosagem de reagentes, assim como os parâmetros relacionados às colunas de flotação como, velocidades superficiais de água ( $J_w$ ), de ar ( $J_{ar}$ ), camada de espuma e sistemas de geração de bolhas (cavitação e tubo poroso).

### **3.4. Amostragem**

Para a amostragem dos testes em escala piloto, a amostragem foi feita após ajustado o nível desejado da variável de estudo, em intervalo que variou entre 60 e 90 minutos, dependendo do circuito de flotação e da variável estudada, para que fosse estabelecido o estado estacionário do processo. Após atingir esse estado, era tomada uma amostra simultânea do fluxo do concentrado e do rejeito. As amostras de polpa dos produtos de flotação foram pesadas, secadas em estufa a temperatura entre 80-100 °C e após secas foram preparadas alíquotas para análises químicas. Com os dados dessas amostragens foram calculados todos os parâmetros de processo, como balanços de massa e metalúrgico, tempos de residência, capacidade de carregamento, etc.

## **4. Resultados e Discursão**

### **4.1. Estudo das rotas 1 e 2 de Carbonatos**

O primeiro estudo da rota 1 de Carbonatos considerou a flotação em colunas, configuração *rougher/cleaner*, com o fluxo de finos, ou seja, passante na peneira 106  $\mu\text{m}$ . A Figura 1 (a) apresenta as curvas de teor versus recuperação de CaO dos 14 ensaios realizados nessa rota. O teor de CaO no rejeito variou de 15,1% a 18,6%, para recuperações de CaO variando entre 69,5% a 97,8%. No concentrado, o teor de CaO variou de 20,5% a 42,6%, com recuperações metalúrgicas 2,1% e 30,4%. Outro estudo realizado, agora com a rota 2 de Carbonatos, considerou a flotação em colunas, configuração *rougher/cleaner*, com o fluxo de finos, ou seja, passante na peneira 106  $\mu\text{m}$  com a retirada da fração lama por hidrociclonagem em estágio único. A Figura 2 (b) apresenta as curvas de teor versus recuperação de CaO de 26 ensaios realizados nessa rota. O teor de CaO no rejeito variou de 2,8% a 17,9%, para recuperações de CaO variando entre 6% a 89,3%. No concentrado, o teor de CaO variou de 23,8% a 41,2%, com recuperações metalúrgicas 1,8% e 43,2%.

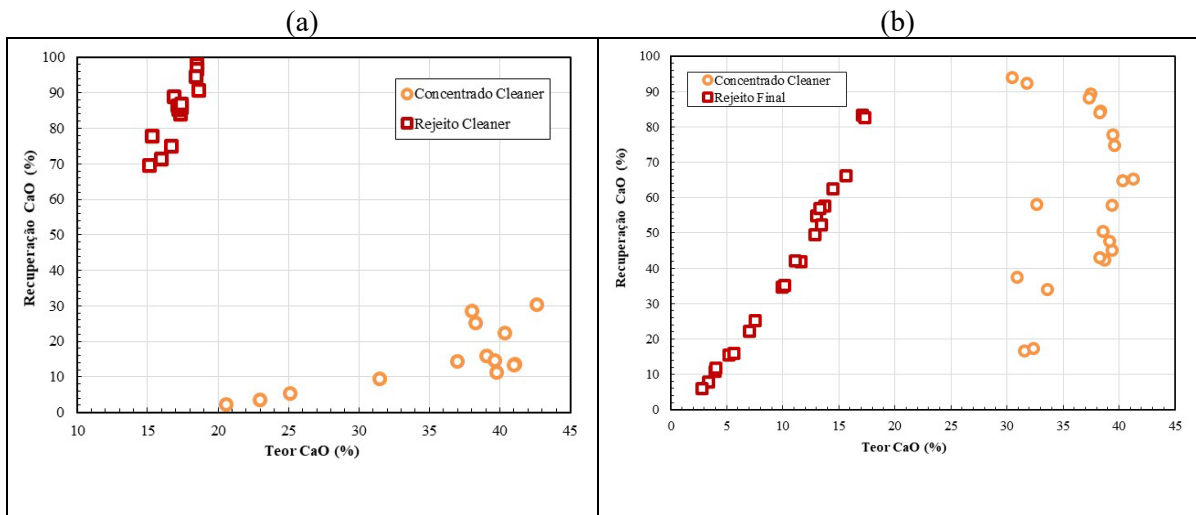


Figura 1. Curvas de recuperação versus teor de CaO - Rota 1 (a) e Rota 2 (b).

## 5. Conclusão

Após análise dos resultados de flotação de carbonatos das rotas avaliadas (Rota 1 - sem etapa de deslamagem e Rota 2 - considerando a etapa de deslamagem) foi verificado a necessidade da etapa de deslamagem, visando uma maior recuperação de CaO no concentrado *cleaner* e menor de teor de CaO no afundado para posterior etapa de flotação, visando atingira as especificados da planta industrial.

## 6. Referências Bibliográficas

ESPINOSA GOMEZ, R. Recovery of Pyrochlore From Slimes Discarded at Niobec by Column Flotation (MSc Thesis). McGill University, Montreal, 1987.

GIBSON, C.E.; KELEBEK, S.; AGHAMIRIAN, M. Niobium oxide mineral flotation: A review of relevant literature and the current state of industrial operations. *International Journal of Mineral Processing* 2015; 137; 82-97.

# **Estudo de concentração de apatita em amostra de minério de fosfato**

## **Apatite concentration study of a phosphate ore sample**

**Ernande João Alvarenga dos Santos**

Bolsista PCI, Técnico em. Química.

**Elves Matiolo**

Supervisor, Eng. De Minas, D.Sc

### **Resumo**

Segundo a prática industrial brasileira, os circuitos empregados para a concentração dos minérios de fosfatos utilizam dois fluxos diferentes para a etapa de flotação, denominados como “grossos” ( $P_{50}= 70 \mu\text{m}$ ) e “finos” ( $P_{50}= 20 \mu\text{m}$ ). Neste estudo, a concentração de apatita por flotação em células mecânicas foi avaliada a partir do circuito de finos. Considerando o circuito proposto, a etapa de flotação obteve a partir de uma amostra com teor de  $P_2O_5$  de 5,4%, um concentrado final com teor de  $P_2O_5$  de cerca de 35,7%, e recuperações de  $P_2O_5$  de 80% na flotação e 37,3% global.

**Palavras chave:** flotação, apatita, finos.

### **Abstract**

According to Brazilian industrial practice, the circuits used for the concentration of phosphate ores use two different flows for the flotation stage, namely “coarse” ( $P_{50}= 70 \mu\text{m}$ ) and “fines” ( $P_{50}= 20 \mu\text{m}$ ). In this study, the apatite concentration by flotation in mechanical cells was evaluated from the fines circuit. Considering the proposed circuit, the flotation step obtained from a sample with a  $P_2O_5$  content of 5.4%, a final concentrate with a  $P_2O_5$  content of 35.7%, and  $P_2O_5$  recoveries of 80% in flotation and 37.3% global.

**Key words:** flotation, apatite, fines.

## 1. Introdução

Os circuitos empregados para a concentração dos minérios de fosfatos brasileiros compreendem as seguintes operações: britagem, moagem (primária e secundária), separação magnética, classificação, deslamagem e concentração por flotação (MATIOLO et al., 2019). Após a etapa de separação magnética, o produto não magnético alimenta a moagem de bolas, e o produto cominuído segue para classificação e deslamagem, onde o produto com  $P_{90}$  menor que  $10\ \mu\text{m}$  são descartados, e dois fluxos de processo são gerados, denominados de “grossos” ( $P_{50} = 70\ \mu\text{m}$ ) e “finos” ( $P_{50} = 20\ \mu\text{m}$ ), e cada um são direcionados circuitos de flotação, que onde geralmente é utilizado células mecânicas para o circuito de grossos e colunas para o circuito de finos (MATIOLO et al., 2017).

Considerando a prática industrial brasileira, foi proposto para este trabalho um fluxograma de processo que considerava a aplicação da flotação para fluxos separados do circuito, grossos e finos, para concentração de apatita contida em uma amostra de minério de um depósito localizado em Minas Gerais. O processo considerou as etapas de cominuição, classificação, e flotação em células mecânicas. Neste estudo serão apresentados os resultados referentes ao fluxo de finos.

## 2. Objetivos

Objetivo deste estudo é avaliar a concentração de apatita por flotação em células mecânicas.

## 3. Material e Métodos

Após o recebimento da amostra foram efetuadas as etapas de homogeneização e quarteamento para caracterização e medição da densidade através da picnometria de gás hélio. As análises químicas das amostras foram feitas utilizando a técnica de Fluorescência de Raios-X, e a análise granulométrica foi feita utilizando a técnica de peneiramento á úmido.

Após caracterização tecnológica da amostra cabeça, foram realizadas as etapas de peneiramento em  $150\ \mu\text{m}$ , e deslamagem. A fração do *undersize*, passante na malha de  $150\ \mu\text{m}$ , compreende ao fluxo de finos e foi encaminhada para a etapa de deslamagem, em um estágio, em hidrociclone da marca Weir de 40 mm de diâmetro da parte cilíndrica, 10 mm de *vortex finder* e 5,5 mm de *apex finder*. O *underflow* da deslamagem seguiu para a etapa de flotação e o *overflow*, fração abaixo de  $10\ \mu\text{m}$ , foi descartado.

Os ensaios de flotação foram realizados em uma célula mecânica *DENVER*, modelo D12, equipada com inversor de frequência. A etapa *rougher* foi realizada em uma cuba de 3L e para a etapa *cleaner* foi utilizada a cuba de 1,8L. Previamente à etapa de flotação foi adicionado o do amido de milho gelatinizado seguido da adição do coletor *Hidrocol* saponificado, ambos condicionados por 5 minutos. As dosagens de coletor variaram de 73 g/t a 275 g/t, e de depressor de 270 g/t a 1100 g/t. A porcentagem de sólidos foi de 40% no condicionamento e 20% na flotação, além de vazão de ar de 4 NL/min. Os produtos, concentrado e rejeito, de cada ensaio foram filtrados, secos, pesados e enviados para a análise química.



#### 4. Resultados e Discussão

A amostra do minério de apatita apresentou densidade de  $3,1 \text{ g/cm}^3$ . Após a retirada da fração maior que  $150 \mu\text{m}$ , e deslamagem em 1 estágio, a amostra que alimentou a flotação apresentou teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  de 5,4%, e teores de  $\text{SiO}_2$  33,3%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com 18,3% e  $\text{CaO}$  com 15%. Segundo a distribuição granulométrica realizada, esta amostra tem  $P_{80}$  de cerca de  $120 \mu\text{m}$ , e 20% passante em  $20 \mu\text{m}$ .

A Figura 1-(a) apresenta as curvas de teor versus recuperação de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , onde o teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  no concentrado variou de 30% a 39,4%, para recuperações de  $\text{P}_2\text{O}_5$  variando entre 35% a 83,6%. No rejeito, o teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  variou de 1,1% a 3,7%, com recuperações metalúrgicas 16,4% e 65%.

A Figura 1-(b) apresenta a variação do teor dos contaminantes  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em relação ao teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  no concentrado cleaner. Quanto maior o teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , menor são os valores obtidos para os contaminantes, atingindo 1% de teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e 2% para  $\text{SiO}_2$  para o maior valor de teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 39%. As recuperações metalúrgicas destes óxidos no rejeito da flotação foram de 98,3% e 98,5% respectivamente.

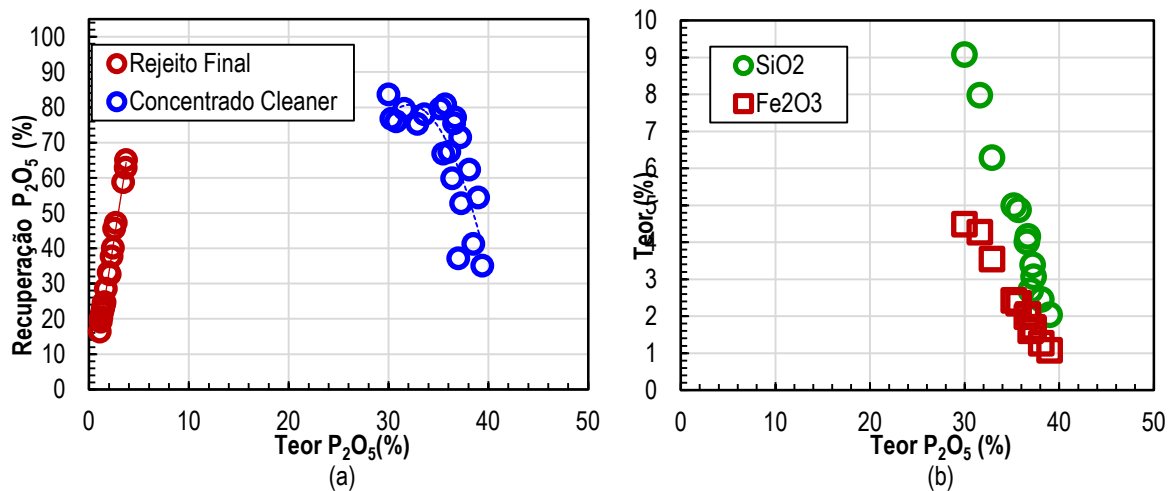


Figura 1. (a) Curva de Teor versus Recuperação de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . (b) Curva de Teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  versus teor de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Considerando todas as etapas realizadas neste estudo, temos uma recuperação mássica global de 4,8% para o fluxo de finos, e recuperação metalúrgica global de cerca de 37,3% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  considerando que a etapa final de flotação atingiu um teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  de cerca de 35,7%. Os teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foram, respectivamente, de 4,9% e 2,4%.

#### 5. Conclusão

Os resultados obtidos para o fluxo de finos, comprovaram a seletividade na separação por flotação entre apatita e os principais contaminantes (silicatos e óxidos de ferro). O produto obtido atingiu um teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  da ordem de 35%, e uma recuperação de  $\text{P}_2\text{O}_5$  de 80%. Os valores obtidos indicam que é possível se obter um concentrado com teor final de cerca de 32%, atendendo a especificação necessária do projeto.

## 6. Agradecimentos

Agradeço ao meu supervisor, a equipe envolvida na realização deste projeto, CETEM/MCTI e CNPq pelo suporte para execução deste estudo e pela bolsa concedida

## 7. Referências Bibliográficas

GUIMARÃES, R.C.; PERES, A.E.C. Experiência brasileira de produção de concentrado fosfático a partir de lamas. In: XIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, vol. I. Recife. **Anais...Recife**: 2002.p. 247-253.

MATIOLO, E.; COUTO, H.J.B.; TEIXEIRA, M.F.L.; FREITAS, A.S.; ALMEIDA, R.N. Recovery of apatite from slimes of a Brazilian phosphate ore. **Journal of Wuhan Institute of Technology**.v. 39, n. 6, p. 39-48, 2017.

MATIOLO, E.; COUTO, H.J.B.; TEIXEIRA, M.F.L.; ALMEIDA, R.N.; FREITAS, A.S. A Comparative Study of Different Column Sizes for Ultrafine Apatite Flotation. **Minerals**, v. 9, n. 391, 2019.

# **Determinação de cloreto em amostras de água por turbidimetria e potenciometria com eletrodo íon seletivo: curvas analíticas**

## **Determination of chloride in water samples by turbidimetry and potentiometry with ion-selective electrode: analytical curves**

**Fábio Silva da Costa**

Bolsista de Capacitação Institucional, Técnico em Química

**Manuel Castro Carneiro**

Supervisor, Químico

**Kátia de Cassia Barbosa Alexandre**

Colaboradora, Licenciada em Química

### **Resumo**

A presença permanente de microplásticos no ambiente marinho é considerada uma ameaça global a vários animais marinhos. Metais pesados e microplásticos são tipicamente incluídos em duas classes diferentes de poluentes. Além disso, poluentes como bifenilos policlorados (PCBs) são capazes de adsorver na superfície plástica. Após a digestão/mineralização das amostras, a quantificação de íons cloreto em soluções aquosas foi determinada por turbidimetria.

**Palavras chave:** água, cloreto, turbidimetria.

### **Abstract**

The permanent presence of microplastics in the marine environment is considered a global threat to many marine animals. Heavy metals and microplastics are typically included in two different classes of pollutants. Furthermore, pollutants such as polychlorinated biphenyls (PCBs) are capable of adsorbing onto the plastic surface. After digestion/mineralization of the samples, the quantification of chloride ions in aqueous solutions was determined by turbidimetry.

**Key words:** water, chloride, turbidimetry.

## 1. Introdução

A presença permanente de microplásticos no ambiente marinho é considerada uma ameaça global a vários animais marinhos. Metais pesados e microplásticos são tipicamente incluídos em duas classes diferentes de poluentes, mas a interação entre esses dois estressores é mal compreendida. Além disso, poluentes como hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) e bifenilos policlorados (PCBs) são capazes de adsorver na superfície plástica. A quantificação de íons cloreto em água pode ser realizada por cromatografia de íons, titulação de precipitação (métodos de Mohr, Volhard e Fajans), turbidimetria e potenciometria com eletrodo íon seletivo. A cromatografia de íons é um método adequado e bastante sensível, mas se torna antieconômico quando se trata de amostras esporádicas, além de sofrer influência severa da matriz. A titulação por precipitação não é sensível o suficiente para amostras com teores de cloreto da ordem de partes por milhão. A turbidimetria e a potenciometria com eletrodo íon seletivo apresentam relativa independência em relação à matriz, são sensíveis, rápidas e de baixo custo.

## 2. Objetivo

O trabalho tem como objetivo aplicar o procedimento descrito no relatório anterior para determinação de cloreto em resíduos plásticos.

## 3. Materiais e Métodos

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. As soluções foram preparadas com água purificada em um sistema Elix 5 acoplado a um Milli-Q Gradient, da Millipore (Molsheim, França). •Uma amostra de água certificada (CertiPUR® - Batch HC942113 da Merck) contendo vários ânions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) nas concentrações de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  foi utilizada para a validação dos métodos testados.

As medidas turbidimétricas foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis da ThermoScientific Genesys, com comprimento de onda variável e células de quartzo de 1 cm de caminho óptico. O comprimento de onda utilizado foi de 410 nm.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Método turbidimétrico com adição de PVA: influência da faixa de concentração e do comprimento de onda de leitura da absorvância

A Figura 1 apresenta a curva analítica obtida com as medidas de absorvância medidas em 410 nm, assim como os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e os coeficientes da equação de ajuste linear. As curvas foram construídas com as seguintes soluções padrão: 0,25; 0,50; 1,0; 2,0, 5,0, e  $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}^-$ . Todos os valores de  $R^2$  foram satisfatórios ( $\geq 0,99$ ).

A Tabela 1 apresenta os resultados da determinação de cloreto em amostras de plásticos e resíduos de plásticos.

Tabela 1. Resultados da quantificação de cloreto em amostras de resíduos plásticos.

amostra	[Cl <sup>-</sup> ], mg Kg <sup>-1</sup>
Poliestireno	<LD
Poliestireno pirolisado a 500°C	65,3
Poliétileno de alta densidade	138,5
Resíduo marítimo	<LD

## 5. Conclusões

O método turbidimétrico é adequado para a determinação da concentração do íon cloreto em soluções aquosas. A construção de curva analítica para calibração no comprimento de onda de 410 nm apresentou resultado satisfatório. Os estudos continuam para aplicações em novas matrizes.

## 6. Agradecimentos

Ao meu orientador, Dr. Manuel Castro Carneiro, Andrey Linhares e Kátia de Cássia B. Alexandre pelo companheirismo e ajuda na elaboração do trabalho, ao Dr. Arnaldo Alcover Neto pela confiança em meu trabalho, ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão da bolsa PCI.

## 7. Referências Bibliográficas

DA VEIGA, Graziella. **Análises físico-químicas e microbiológicas de água de poços de diferentes cidades da Região Sul de Santa Catarina e efluentes líquidos industriais de algumas empresas da Grande Florianópolis**. Relatório final de Estágio Supervisionado, do Curso de Química, da Universidade Federal de Santa Catarina.

MESQUITA, R.B.R.; FERNANDES, S.M.V.; RANGEL, A.O.S.S. Turbidimetric determination of chloride in different types of water using a single sequential injection analysis system. **Journal of Environmental Monitoring**, v.4,p. 458–461, 2002.

SOUSA, S.S.; SILVA, W.S.; DE MIRANDA, J.A.L.; ROCHA, J.A. Análise físico-química e microbiológica da água do rio Grajaú, na cidade de Grajaú – MA. **Ciência e Natura**, Santa Maria v.38 n.3, 2016, Set.- Dez. p. 1615 – 1625.

BRENNECKE, DENNIS; DUARTE, BERNARDO; PAIVA, FILIPA; CAÇADOR, ISABEL; CANNING-CLODE, JOÃO. Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment. **Estuarine, Coastal and Shelf Science** 178 (2016) 189-195.

# **Efeito do processamento por plasma na redução de umidade de minério de ferro e carvão mineral**

## **Effect of plasma processing on moisture reduction of iron ore and mineral coal**

**Felipe Sampaio Alencastro**  
Bolsista PCI, Eng. de Materiais, D.Sc.

**Marisa Bezerra de Mello Monte**  
Supervisora, Eng. Química, D.Sc.

### **Resumo**

O beneficiamento de minério de ferro no Brasil é conduzido, em geral, a úmido, levando a uma elevada umidade residual nos concentrados minerais. Neste trabalho, a superfície de amostras de concentrado de minério de ferro e carvão mineral foi tratada por plasma, com o objetivo de modificar hidroafinidade e reduzir a umidade e o peso durante o transporte. Amostras de *sinter feed* foram tratadas por plasma de hexametildissiloxano, gerando um filme fino rico em silício e conferindo hidrofobicidade às superfícies. O tratamento aumentou o ângulo de contato das amostras de 0° para 110-120°. Adicionalmente, amostras de *sinter feed* e carvão mineral foram tratadas por plasma de ar atmosférico a partir de uma caneta de plasma, modificando sua cinética de absorção de umidade.

**Palavras chave:** Minério de ferro, carvão mineral, HMDSO, plasma, AFM.

### **Abstract**

Iron ore processing in Brazil is carried out in wet conditions, which leads to mineral concentrates with a high residual moisture. In this work, plasma treatment of iron ore concentrate and mineral coal samples was studied, aiming to modify the hydroaffinity of these particles and to reduce residual moisture for shipping. Sinter feed samples were treated by hexamethyldisiloxane plasma, producing a thin silicon-rich film on the surface and imparting hydrophobicity to the surfaces. The treatment increased the contact angle between the samples and water from 0° to 110-120°. Sinter feed and mineral coal samples were exposed to atmospheric air plasma from a plasma pen, which modified its moisture absorption kinetics.

**Key words:** Iron ore, mineral coal, HMDSO, plasma, AFM.

## 1. Introdução

O beneficiamento de minério de ferro é conduzido, tipicamente, por via úmida. Embora as plantas de concentração empreguem sistemas para remoção e reciclagem da maior parte da água utilizada, nem toda a umidade é removida ao final do processamento. Concentrados de minério de ferro costumam ter um nível de umidade residual de aproximadamente 11-15% (OLIVEIRA e BAGATINI, 2019). Um limite de umidade para o transporte foi estabelecido pela Organização Marítima Internacional (IMO) em 10,45%p, buscando garantir maior segurança no transporte, uma vez que o acúmulo de água nos porões dos navios pode acarretar a liquefação da carga (IMO, 2016). Ainda, altos níveis de umidade residual conferem custos adicionais ao produto, além de dificuldades operacionais de manuseio e transporte, como o comprometimento da estabilidade de pilhas de minério e o aumento no tempo de descarga e no custo de transporte.

Diversos estudos buscam soluções para a redução da umidade em concentrados minerais. Uma das principais técnicas para esse fim é, ainda, a convecção de ar quente, que leva à evaporação da maior parte da umidade residual (PINTO *et al.*, 2020). O tratamento por plasma altera a energia superficial de sólidos, o que pode tornar hidrofóbicas as superfícies de partículas, prevenindo ou reduzindo a retenção de umidade (CHEN *et al.*, 2017; CHEN *et al.*, 2018). Igualmente, o ataque de uma superfície por plasma pode carregar umidade presa em microcavidades ou capilares, contribuindo para a secagem do material (MORSLED; ALAM e DANIELS, 2012). Dessa forma, o tratamento de minérios por plasma pode reduzir a umidade residual e prevenir a reabsorção de água, diminuindo o risco que a umidade representa para o transporte marítimo e os custos dela oriundos.

## 2. Objetivos

Neste trabalho, o efeito do plasma capacitivo de hexametildissiloxano (HMDSO) sobre a hidroafinidade de partículas de concentrado de minério de ferro foi avaliado, buscando conferir um caráter hidrofóbico à sua superfície, reduzindo sua umidade residual e seu potencial de reabsorção de água. Adicionalmente, tratamentos por caneta de plasma foram realizados em amostras de concentrado de minério de ferro e carvão mineral, a fim de determinar o efeito do plasma atmosférico na superfície das partículas minerais.

## 3. Material e Métodos

Amostras de concentrado de minério de ferro provenientes do Quadrilátero Ferrífero (Minas Gerais) e de carvão mineral originárias de Moatize (Moçambique) foram utilizadas. Das amostras de minério de ferro, uma parcela foi preparada para análises de difração e fluorescência de Raios-X (DRX e FRX, respectivamente), ao passo que outra parcela foi processada para análises em seção transversal, incluindo espectroscopia no infravermelho (FTIR), microscopia de força atômica (AFM) e medidas de ângulo de contato. As amostras para caracterização química e cristalográfica foram britadas e moídas até um tamanho de partícula inferior a 105 µm. Amostras para análises superficiais foram lixadas em lixas d'água de 9 e 6 µm, e polidas com pasta de diamante de 3 e 1 µm.

O tratamento a plasma capacitivo foi realizado em um reator de plasma a vácuo, conectado a uma fonte de radiofrequência (13,56 MHz), como descrito por Albuquerque *et al.* (2014). Anteriormente ao tratamento com HMDSO, as amostras foram limpas com plasma de Ar (pressão de 17 Pa, potencial de -90 V, 30 minutos). O tratamento foi realizado a 17 Pa, com diferentes potenciais (-60 e -90 V) e diferentes tempos (20 e 30 minutos).

Análises por FRX (WDS-2 AxiosMax, Panalytica, 3 varreduras) e DRX (Bruker-D4 Endeavor, radiação Co-K $\alpha$ , geometria Bragg-Brentano,  $2\theta$  de 4° a 105°) foram realizadas para a determinação da composição química e mineralógica. Medidas quantitativas por DRX foram realizadas de acordo com o método de Rietveld. Espectros por FTIR-ATR (Nicolet 6700, Thermo Scientific, cristal de ZnSe, largura de banda de 4 cm<sup>-1</sup>, 650 cm<sup>-1</sup> – 4000 cm<sup>-1</sup>) foram analisados para a verificação da formação de compostos nas superfícies tratadas.

Microscopia de força atômica em modo *tapping* (1M Plus, JPK Instruments) foi utilizada para a análise morfológica das amostras antes e após o tratamento. Foi utilizada uma ponteira de silício (Tap150AI-G BudgetSensors, constante de força de 5 N/m) e os dados foram analisados com o *software* Gwyddion 2.55. O efeito do ataque por plasma na energia superficial foi medido por ângulo de contato (NRL A-100-00, Ramé-Hart).

O tratamento por caneta de plasma foi realizado com uma caneta modelo PlasmaPen 2.2 (PVA TePla) acoplada a um reator em borossilicato. O tratamento foi realizado a úmido por 6 minutos sob agitação constante. Em seguida, as amostras foram secas em estufa e, posteriormente, submetidas ao ensaio de absorção de umidade.

A cinética de absorção de umidade das amostras tratadas por plasma capacitivo e por caneta de plasma foi medida em ensaios de absorção em atmosfera saturada. Amostras secas nas condições tratada e não tratada foram colocadas em um dessecador a aproximadamente 23 °C com umidade relativa de 100%. A massa das amostras foi medida em intervalos de tempo determinados e comparada com a massa inicial.

#### **4. Resultados e Discussão**

Os resultados de DRX para as amostras de minério de ferro indicam que o minério estudado é composto principalmente por óxidos de ferro (75,5%p hematita e 16,9%p magnetita), juntamente com quartzo (2,6%p) e muscovita (<1,0%p). Resultados de FRX estão de acordo com os obtidos por DRX, onde a concentração de óxidos de ferro foi de 93,9%p e a de óxido de silício foi de 3,8%p.

Medidas de ângulo de contato por gota séssil foram realizadas nas amostras destinadas ao tratamento por plasma capacitivo. Resultados para amostras somente limpas com plasma de argônio revelaram um ângulo de 0°. O ângulo medido para amostras tratadas com HMDSO foi observado ao longo de 10 minutos, sendo notado um comportamento hidrofóbico, como mostrado na Figura 1. Os resultados foram similares para as medições realizadas em todas as condições de tratamento com HMDSO, indicando que uma exposição ao plasma por 20 minutos é suficiente para a formação de uma camada hidrofóbica na superfície da amostra. A observação do



ângulo de contato mostra que os valores medidos têm uma leve redução ao longo do tempo, atingindo um valor estável em cerca de 600 s. O ângulo de contato obtido para todas as amostras após a estabilização não apresentou diferença estatisticamente significativa, com média de aproximadamente 103° (desvio padrão de 4°). Os valores encontrados estão de acordo com a literatura para filmes de HMDSO depositados sobre diferentes substratos, variando de 96° a 115° (Grimoldi *et al.*, 2009; Albuquerque *et al.*, 2014).

O recobrimento formado durante o tratamento a plasma foi analisado por FTIR, onde foram observadas bandas em 2960 cm<sup>-1</sup> (estiramento assimétrico do CH<sub>3</sub>), 1260 cm<sup>-1</sup> (flexão do CH<sub>3</sub> no Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>), 1010 cm<sup>-1</sup> (estiramento do Si-O no Si-O-C), 840 cm<sup>-1</sup> (rotação do Si-C e CH<sub>3</sub>) e 794 cm<sup>-1</sup> (flexão do Si-O-Si, usada como intensidade de referência) (Albuquerque *et al.*, 2014). Houve pouca variação nos espectros de infravermelho entre as amostras. Os resultados de FTIR confirmam a deposição de um composto rico em Si na superfície das amostras. A formação de metil e outros grupos apolares na superfície, combinada à cobertura da superfície polar da hematita, explica o aumento na hidrofobicidade, observado nas medidas de ângulo de contato.

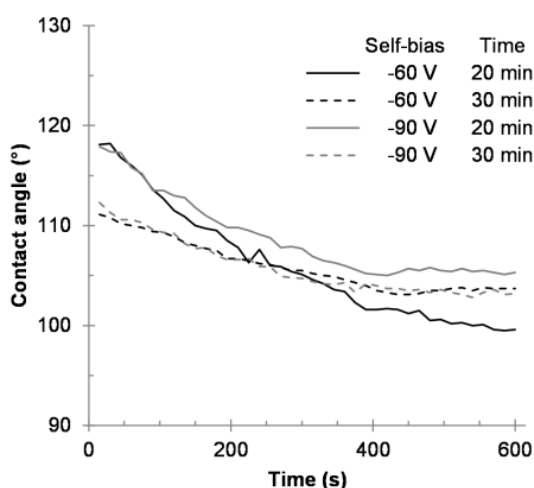


Figura 1. Variação do ângulo de contato ao longo do tempo, para as quatro condições de tratamento por plasma.

A rugosidade superficial das amostras foi medida por AFM, antes e após o tratamento por plasma. Na condição não tratada, a rugosidade quadrática média foi de 5,9 nm (desvio padrão de 2,0 nm). Após limpeza com plasma de Ar, esse valor caiu para 1,3 nm (desvio padrão inferior a 0,1 nm). A análise após tratamento por plasma de HMDSO revelou um recobrimento granular fino. Não houve variação estatisticamente significativa para a rugosidade medida em todas as condições de tratamento, que apresentaram média de 2,0 nm (desvio padrão de 0,6 nm). Todos os valores de rugosidade foram calculados por uma média de quatro medidas por amostra, em imagens de 5 µm x 5 µm. A Figura 2 apresenta imagens topográficas de AFM.

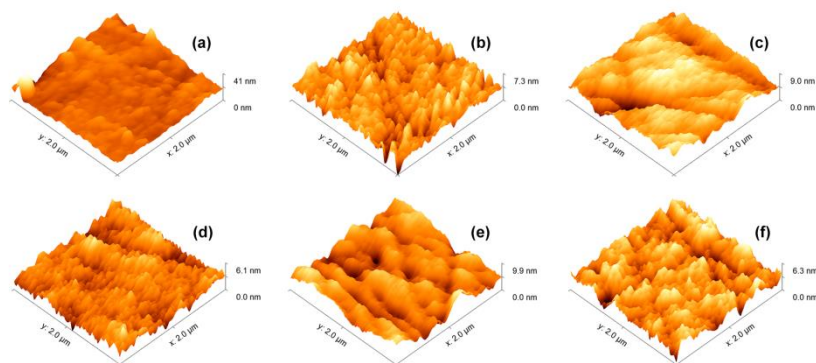


Figura 2. Imagens topográficas por AFM das amostras na condição (a) não tratada, (b) limpa com argônio, e nas condições de tratamento a (c) -60 V / 20 min, (d) -60 V / 30 min, (e) -90 V / 20 min e (f) -90 V / 30 min.

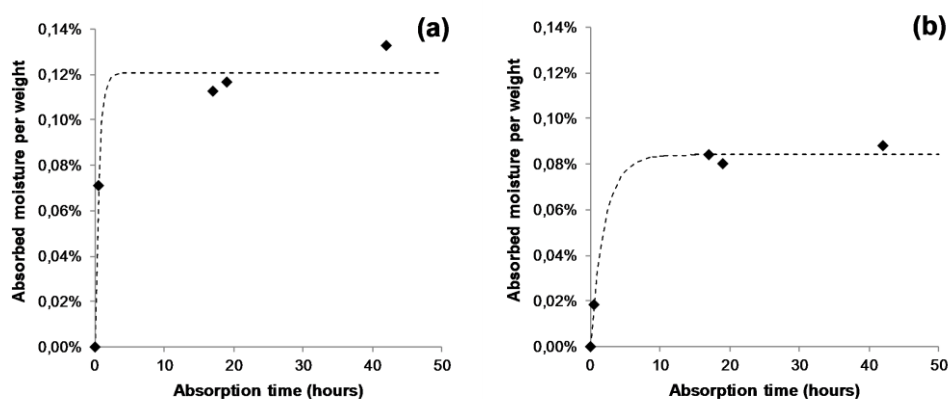


Figura 3. Absorção de umidade de amostras de minério de ferro não tratadas (a) e tratadas com HMDSO (b).

Dentre as amostras tratadas por plasma capacitivo, os resultados indicam que a taxa de absorção de umidade é mais alta para as amostras não tratadas (Figura 3). O mesmo ocorre para os limites de saturação de umidade no minério, onde as amostras não tratadas atingem a saturação com aproximadamente 0,12%p. de umidade absorvida, ao passo que amostras tratadas saturam com aproximadamente 0,08%p.

Resultados para as amostras de minério de ferro tratadas por caneta de plasma indicam que o tratamento favoreceu a absorção de umidade das amostras. Amostras tratadas por plasma absorveram umidade a uma taxa maior, atingindo uma saturação de aproximadamente 0,79%p., ao passo que as amostras não tratadas foram saturadas a aproximadamente 0,64%p. As amostras de carvão mineral apresentaram um comportamento similar entre as condições tratada e não tratada; ambos os casos apresentaram uma taxa de absorção de umidade aproximadamente igual. Amostras na condição tratada atingiram a saturação a aproximadamente 8,61%p., enquanto a condição não tratada apresentou saturação em 9,11%p. Os resultados estão expostos na Figura 4.

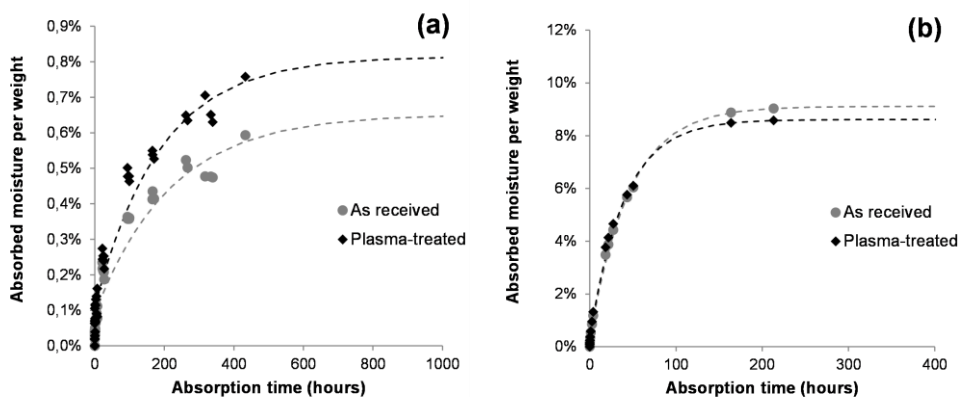


Figura 4. Absorção de umidade de amostras de minério de ferro (a) e carvão mineral (b).

O plasma de ar atmosférico tem um caráter notadamente oxidante. É esperado que o ataque do minério de ferro por plasma leve, principalmente, à oxidação e remoção de reagentes orgânicos remanescentes do processo de concentração, reduzindo sua energia superficial e aumentando seu caráter hidrofílico. O carvão mineral puro, por outro lado, apresenta um ângulo de contato com a água com valores próximos a  $90^\circ$  (Keller, 1987); a oxidação de contaminantes orgânicos em sua superfície não afetaria fortemente sua energia superficial, o que justifica o efeito reduzido do tratamento a plasma sobre a absorção de umidade dessas amostras.

## 5. Conclusão

Neste trabalho, amostras de concentrado de minério de ferro foram tratadas por plasma de HMDSO, buscando aumentar a energia de superfície do minério, alterando o comportamento naturalmente hidrofílico do minério de ferro. Resultados indicaram que o tratamento por plasma de HMDSO depositou um recobrimento fino e contínuo sobre a superfície das amostras. Os recobrimentos foram compostos por grupamentos organo-silicatos, com rugosidade superficial levemente superior à superfície somente limpa por plasma de argônio.

O ângulo de contato inicial com gotas de água aumentou de  $0^\circ$ , para amostras somente limpas por plasma de Ar, para  $110^\circ - 120^\circ$ , para amostras tratadas. Após 10 minutos, esses ângulos estabilizaram em valores entre  $100^\circ$  e  $105^\circ$ , indicando que o plasma depositou um filme hidrofóbico estável na superfície das amostras.

O tratamento por caneta de plasma de amostras de minério de ferro indicou que o plasma atmosférico tem o potencial de limpar contaminações oriundas do processo de concentração, reduzindo a energia superficial das amostras e aumentando a sua interação com a água. Tratamentos similares em amostras de carvão mineral não provocaram alterações significativas na sua hidroafinidade, devido à maior energia superficial do carvão puro.

Os resultados do trabalho apontam que a técnica estudada tem potencial para ser aplicada em plantas de concentração de minério de ferro, como meio de reduzir a umidade residual e aumentar a segurança do transporte do concentrado de minério de ferro. Contudo, tratamentos por caneta de plasma utilizando reagentes como o HMDSO precisam ser realizados, para verificar a viabilidade de utilizar o tratamento a plasma em escala contínua, sem a necessidade de câmaras de vácuo, em série com plantas de concentração de minério de ferro.

## 6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Capacitação Institucional do MCTI e às colaboradoras Máira Alvares e Renata Simão (COPPE/UFRJ).

## 7. Referências Bibliográficas

ALBUQUERQUE, M., SANTOS JR., E., PERDONE, R., SIMAO, R. Effect of self-bias voltage on the wettability, chemical functionality and nanomechanical properties of hexamethyldisiloxane films. **Thin Solid Films**, v. 564, pp. 73-78, 2014.

CHEN, W., ZHOU, X., ZHANG, X., BIAN, J., SHI, S., NGUYEN, T., CHEN, M., WAN, J. Fast enhancement on hydrophobicity of poplar wood surface using low-pressure dielectric barrier discharges (DBD) plasma. **Appl. Surf. Sci.**, v. 407, pp. 412-417, 2017.

CHEN, W., ZHOU, X., ZHANG, X., FEIZBAKHSAN, M., CAO, Y., SHI, S., NGUYEN, T., CHEN, M., 2018. Fast formation of hydrophobic coating on wood surface via an energy-saving dielectric barrier discharges plasma. **Prog. Org. Coat.**, v. 125, pp. 128-136, 2018.

KELLER, D. The contact angle of water on coal. **Colloids Suf.**, v. 22, pp. 21-35.

IMO, International Maritime Organization, International Maritime Solid Bulk Cargoes Code, 2016.

MORSHED, M., ALAM, M., DANIELS, S. Moisture Removal from Natural Jute Fibre by Plasma Drying Process. **Plasma Chem. Plasma Process.**, v. 32, pp. 249-258, 2012.

OLIVEIRA, V., BAGATINI, M. Experimental evaluation of the usage of residues for sintermaking. **J. Matter. Res. Technol.**, v. 8, pp. 5781-5789, 2019.

PINTO, T., SOUZA, A., BATISTA, J., SARLOS, A., LEAL FILHO, L., PÁDUA, T., BÉTTEGA, R. Characterization and drying kinetics of iron ore pellet feed and sinter feed. **Dry. Technol.**, pp. 1-12, 2020.

# **Minerais estratégicos e críticos: uma visão internacional e da política mineral brasileira**

## **Strategic and critical minerals: an international approach and Brazilian mining policy**

**Fernando Ferreira de Castro**

Bolsista PCI, Psicossociólogo, M.Sc.

**José Antonio Sena do Nascimento**

Supervisor, Geógrafo, D.Sc.

### **Resumo**

As matérias-primas minerais estão na base das atividades econômicas em algum estágio de suas cadeias produtivas e continuarão a ser cada vez mais no futuro. Certas matérias-primas minerais apresentam especificidades porque, tanto o risco de suprimento como a sua importância econômica variam entre os países ou blocos econômicos e vem sendo definidas como "críticas" pelas incertezas em seus mercados ou "estratégicas" em face às políticas internas. Tendo em vista a relevância mundial dos bens minerais, o objetivo deste estudo é apresentar um panorama atual das diferentes políticas internacionais sobre os minerais críticos e/ou estratégicos, adotadas na China, Estados Unidos, União Europeia, comparando com a evolução dos estudos e políticas brasileiras até a recente definição da primeira lista de minerais estratégicos do Brasil. A metodologia qualitativa adotada parte de extensa revisão bibliográfica e documental sobre a geopolítica das matérias-primas, a fim de apresentar o panorama dos modelos de avaliação e elaboração das listas de matérias-primas críticas e estratégicas, apontando alternativas metodológicas para orientar as políticas nacionais.

**Palavras chave:** minerais estratégicos; matérias-primas críticas; CT&I.

### **Abstract**

Mineral raw materials are at the base of economic activities at some stage of their production chains and will continue to be more and more in the future. Certain mineral raw materials have specific features because both the supply risk and their economic importance vary between countries or economic blocs and have been defined as "critical" due to uncertainties in their markets or "strategic" in the face of internal policies. In view of the global relevance of mining goods, the aim of this study is to present a current overview of international policies on critical and/or strategic minerals, adopted in China, the United States, the European Union, in comparison with the evolution of Brazilian studies and policies until the recent definition of the first list of strategic minerals in Brazil. A qualitative methodology was adopted from an extensive bibliographical and documentary review in the context of geopolitics of raw materials, in order to present an overview of evaluation models and preparation of lists of critical and strategic raw materials, thus pointing out methodological alternatives to guide national policies.

**Key words:** strategic minerals; critical raw materials; CT&I.

## 1. Introdução

As matérias-primas minerais formam a base das cadeias produtivas e o continuarão sendo no futuro (IRTC, 2020), pois os bens minerais fazem parte de todas as indústrias em algum nível de suas linhas de produção. No entanto, alguns insumos minerais estão se tornando cada vez mais essenciais para promover mudanças disruptivas e atender novos mercados, tais como: as tecnologias digitais, de baixo carbono e de mobilidade sustentável (EC, 2018b). Apesar das substâncias minerais mais importantes ainda serem abundantes, a garantia de seu fornecimento envolve esforços de pesquisa, investimento e constante inovação (USGS, 2017). As constantes inovações vêm transformando a estrutura das cadeias produtivas, o que tenciona as estratégias políticas nacionais para garantir uma posição satisfatória no mercado global (Castro, Peiter e Góes, 2020). Desse modo, determinadas matérias-primas apresentam especificidades, pois o risco de suprimento e a sua importância econômica variam entre os países, e têm sido definidas como “críticas”, por apresentarem incertezas em seus mercados (EC, 2018a; FORTIER et al., 2018).

Uma síntese das definições adotadas nos Estados Unidos e União Europeia possibilita conceituar como matérias-primas críticas aquelas com significativa contribuição para suas cadeias produtivas. Constituem-se como substâncias vitais para o desenvolvimento econômico e funcionamento das linhas de produção, mas cujo suprimento pode envolver riscos, tais como: escassez minerogeológica, dinâmicas geopolíticas, regulações comerciais, instabilidade política ou de infraestrutura, entre outros fatores (EC, 2017; USDE, 2011). Em geral, essas matérias-primas são importantes porque estão presentes em componentes usados na fabricação de produtos inovadores, tais como: telefones celulares, monitores de tela plana, turbinas eólicas, baterias de alta capacidade e dispositivos de alta tecnologia (EC, 2021; EC, 2020a). Outro aspecto importante na definição, para cada país, está associado com as demandas por insumos e busca por transição para uma economia de baixo carbono, nos quais determinados minerais são essenciais na aplicação de tecnologias limpas (EC, 2020b). Estes avanços também miram os consumidores de produtos eletrônicos, implicadas com outras áreas estratégicas, como: defesa, vigilância, agricultura, infraestrutura e medicamentos.

Com o surgimento da pandemia do Covid-19 foi exposta a fragilidade nas cadeias de abastecimento globais não apenas de produtos farmacêuticos e suprimentos médicos essenciais, mas também de alguns minerais (Nakano, 2021). Os componentes das tecnologias ligadas às energias limpas têm diferentes graus de dependência de bens minerais, que por sua vez apresentam diferentes perfis de criticidade, também determinados por fatores como volatilidade de preços e estabilidade do país fornecedor. A confluência desses fatores globais e locais elevou a importância estratégica de garantir o suprimento de minerais considerados essenciais.

## 2. Objetivos

Este estudo tem por objetivos: i) discutir aspectos das políticas internacionais sobre os minerais críticos e/ou estratégicos adotadas na China, nos Estados Unidos e na União Europeia, principais destinos das exportações minerais brasileiras; ii) avaliar a evolução das políticas e estudos setoriais sobre os bens minerais estratégicos

do Brasil, e iii) discutir desdobramentos necessários após a definição da primeira lista de minerais estratégicos do Brasil à luz das políticas internacionais avaliadas.

### **3. Material e Métodos**

A metodologia adotada neste estudo parte de extensa revisão bibliográfica e documental das políticas adotadas por China, Estados Unidos e União Europeia, que são os principais consumidores e destinos das exportações brasileiras, e também são os países ou blocos que mais avançaram nesse debate na última década. Também será apresentada a evolução recente das políticas brasileiras sobre os minerais estratégicos.

### **4. Resultados e Discussão**

Os esforços de políticas internacionais promovidas por países industrializados sobre a geopolítica das matérias-primas críticas tem como preocupação o risco associado ao suprimento de minerais. As estratégias sobre os minerais críticos procuram atender às demandas domésticas identificadas através do direcionamento dos interesses econômicos, de defesa e até mesmo de saúde de cada país. São, portanto, um reflexo do aumento da competição comercial internacional para atender as inovações tecnológicas, que ampliam oportunidades e a inserção nos mercados inovadores, como as tecnologias ligadas a geração, transmissão e armazenamento de energia (West et al., 2021; Uren, 2019).

As estratégias precursoras nos países selecionados neste estudo, que podem ser considerados líderes na temática será sintetizada a seguir. A estratégia da União Europeia busca interagir com os países considerados mais ricos em recursos minerais, focalizando a prerrogativa da inovação para sustentabilidade e economia circular. O Japão e os Estados Unidos seguem a direção da pesquisa e do desenvolvimento de alternativas tecnológicas e garantia de sua infraestrutura produtiva ou militar, enquanto a China e a Austrália se preocupam com a garantia de sua produção doméstica e a proteção dos seus recursos com políticas protecionistas (Barteková e Kemp, 2016). O Brasil também dispõe de uma trajetória de políticas sobre minerais estratégicos que está orientada segundo três segmentos: (i) minerais que o país apresenta vantagem competitiva; (ii) minerais cuja demanda tem sido crescente ou sobre a qual necessita importar; e (iii) minerais que o país detém reservas e são considerados portadores de desenvolvimento econômico no futuro (MME, 2011).

#### **4.1. China**

A China tem promovido uma estratégia historicamente protecionista em favor de seus recursos minerais, com foco no desenvolvimento de sua indústria doméstica. Este processo, iniciado em 1950, buscou inicialmente a ampliação da mineração chinesa no interior da Mongólia, em depósitos de ferro, por meio da Companhia de Ferro e Aço de Baotou (Barteková e Kemp, 2016). O exemplo mais notável do domínio chinês no mercado mundial se dá no segmento dos elementos de terras raras. Na década de 1990, a partir do empreendimento de novos métodos extrativos e investimentos em P&I, o governo chinês previu sua alavancada econômica, através do plano nacional de desenvolvimento de alta tecnologia (BaoTou Development Zone, 2015), sobre o qual o

primeiro-ministro chinês Deng Xiaoping, comentou em 1992, em tradução livre: “existe petróleo no Oriente Médio e existem terras raras na China” (Uren, 2019). Seu destaque como principal fornecedor de terras raras elevou a China ao patamar de inovadora em tecnologia digital (Mancheri et al., 2013).

A política industrial chinesa revela o firme interesse em garantir vantagens competitivas para suas indústrias e controle do comércio destinado à exportação, garantindo preços competitivos no mercado mundial (Shen et al., 2020). Estas medidas conduziram a uma disputa entre os EUA, UE, Japão e outros países, que, devido às restrições chinesas impostas principalmente para as exportações de elementos de terras raras, tungstênio e molibdênio, apresentaram uma reclamação de violação de conduta na OMC. O julgamento da disputa através da GATT/WTO foi contrário à China, que alegou que suas cotas de exportação seriam justas porque buscavam proteger o meio ambiente e a sustentabilidade dos recursos minerais tendo em vista a pressão internacional (Pothen e Fink, 2015). Face ao resultado, a China aboliu as cotas de exportação em 2015. Entretanto, esta decisão culminou em uma nova fase de políticas regulatórias para as terras raras na China, que passou a regular sobre as suas práticas domésticas, em vez de incidir sobre o comércio internacional (Shen et al., 2020).

#### **4.2. Estados Unidos**

Os Estados Unidos têm uma longa tradição no debate sobre o seu suprimento de matérias-primas, fortemente relacionado com seus interesses militares e de segurança nacional. O subcomitê específico sobre os minerais críticos do *National Science and Technology Council*, define na *Executive Order* Nº 13.817 esta categoria como: mineral (1) identificado como não combustível mineral ou material mineral essencial para a segurança econômica e nacional dos EUA, (2) de uma rede de suprimentos que é vulnerável a ruptura, e (3) que serve como uma função essencial na manufatura de um determinado produto, cuja ausência poderia gerar consequências substanciais para a economia e segurança norte-americana (NTSC, 2018, tradução do autor).

A *United States Geological Survey* (USGS), a principal agência de pesquisa geológica, publica o anuário intitulado *Mineral Commodities Summary*, que apresenta um relatório para estimar a abrangência dos minerais nas suas cadeias produtivas. Além disso, a USGS também disponibiliza uma base de dados contendo informações da indústria doméstica, programas do governo, tarifas comerciais e aspectos sobre produção, comércio e procedência de minerais críticos para a indústria (USGS, 2020a). Uma parceria entre distintos departamentos do governo dos EUA tem como foco a elaboração periódica da lista dos minerais críticos, os principais produtores e fornecedores mundiais, e suas aplicações na indústria dos EUA. Recentemente, os EUA vêm buscando estratégias políticas, como a EO nº 14.017 (White House, 2020) e parcerias com países aliados (Canadá e Austrália), a fim de reduzir sua vulnerabilidade em face à demanda por importações. A estratégia recente dos EUA visa a exploração e produção de minerais críticos para o suprimento doméstico e reduzir a dependência em relação à China (USGS, 2020a; 2020b; Canada, 2020).

#### **4.3. União Europeia**

A União Europeia se destaca na abrangência das políticas voltadas às matérias-primas críticas, devido ao seu histórico decréscimo e pouca disponibilidade de reservas domésticas de minerais metálicos (EC, 2008).



O debate sobre a segurança de suprimento de matérias-primas se iniciou em 1975, e mais recentemente a UE vem promovendo a *Raw Materials Initiative* (EC, 2017), que busca: garantir o acesso a matérias-primas no mercado internacional nas mesmas condições que outros competidores industriais; determinar as condições estruturais adequadas dentro do bloco no sentido de promover o suprimento a partir das fontes existentes nos; e impulsionar a eficiência dos recursos para reduzir as necessidades de consumo por fontes primárias.

A União Europeia disponibiliza um sistema abrangente de informações sobre as matérias-primas, intitulado *Raw Materials Information System* (RMIS, 2015). A metodologia de criticalidade da Comissão Europeia (CE) envolve tanto matérias-primas críticas bióticas, como abióticas, sendo o inventário composto por 78 matérias-primas, sem considerar as energéticas ou agrícolas, mas envolvendo os elementos LREE (*light rare earth elements*) e HREE (*heavy rare earth elements*) e elementos do grupo platina (RMIS, 2017). Nos estudos da UE, verifica-se uma correlação entre a importância econômica e o risco de suprimento, que busca elencar os diferentes níveis de preocupação e a definição de planos e ações voltados para as matérias-primas com maior prioridade.

A política da Comissão Europeia para a implementação da economia circular tem grande ligação com o risco de suprimento e a demanda por materiais considerados críticos, como é o caso do nióbio brasileiro. O Plano de Ação para Economia Circular estabelece as vinculações entre as matérias-primas críticas e as ações previstas para uma abordagem eficiente da política, a partir de bancos de dados atualizados, boas práticas e a identificação de ações futuras (EC, 2018b). Um estudo de 2020 da IEA (International Energy Agency) aponta que o progresso do setor de energia após a pandemia do Covid-19 irá requerer um suprimento confiável de minerais críticos (IEA, 2020). Tendo em vista que os suprimentos foram depreciados em virtude da pandemia, este estudo aponta a necessidade de priorizar o setor no período pós-pandemia, no qual as demandas tendem a crescer.

#### **4.4. Brasil**

O Brasil é um dos produtores líderes no mercado global em relação a uma grande variedade de commodities minerais, em especial dos metálicos. O país também conta com estratégias norteadoras e vêm apresentando desdobramentos recentes nas políticas, que partiram de dois documentos estratégicos: o Plano Nacional de Mineração 2030 (MME, 2011); e a Estratégia Nacional de Ciência e Tecnologia 2016-2022 (MCTIC, 2016). O Plano Nacional de Mineração 2030 objetiva nortear as estratégias das políticas do setor a longo prazo, citando como alicerces a busca por competitividade, desenvolvimento sustentável e inovação para atender as futuras demandas do mercado global. Neste plano, encontra-se destacada a Gestão dos Minerais Estratégicos, que define este conjunto de bens minerais em três eixos: (i) Minerais que o país depende de importação em grande escala, como potássio, fosfato, carvão mineral metalúrgico; (ii) Minerais cuja demanda mundial deverá se expandir nas próximas décadas; (iii) Minerais em que o Brasil apresenta vantagens competitivas devido as suas reservas naturais, para os quais conquistou liderança internacional.

Em 2020, o MME lançou a publicação Programa Mineração e Desenvolvimento 2020/2023, com o objetivo de identificar metas e ações para a aceleração da produção mineral brasileira. O programa apresenta 10 planos e 108 metas, divididas entre temas prioritários. A questão dos minerais estratégicos foi contemplada no Programa

em uma meta, todavia está indiretamente representada em metas sobre aspectos geológicos e de pesquisa mineral. O Brasil também conta com alguns estudos específicos sobre a criticalidade das matérias-primas, como o do Centro de Estudos e Debates Estratégicos (CEDES) publicado em 2014. O objetivo deste estudo foi analisar a exploração, o aproveitamento econômico e a cadeia produtiva de minerais no Brasil (CEDES, 2014). O estudo aborda o nível de importância de cada substância mineral no desenvolvimento de outros setores, para além da indústria extrativa, o que denota a construção do 'valor estratégico' para cada substância.

Recentemente o Brasil, através da Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral do MME, publicou oficialmente sua primeira lista de minerais estratégicos, dando continuidade as pactuações previamente apresentadas (MME, 2011; MCTIC, 2016). Tendo por base a Resolução CPPI nº 126, que sugere ações para a continuidade e ampliação do Comitê Interministerial de Análise de Projetos de Minerais Estratégicos (CTAPME) e do Programa "pró-minerais estratégicos", em 24 de março de 2021, através do decreto nº 10.657, foi instituído o Programa que define a Política de Apoio ao Licenciamento Ambiental de Projetos de Investimentos para a produção de minerais estratégicos. Na continuidade deste processo foram promulgadas duas resoluções, a Resolução nº 1, de 18 de junho de 2021, que dispõe sobre o funcionamento e composição do CTAPME e a Resolução nº 2, de mesma data, que definiu a relação de minerais estratégicos do Brasil, segundo os critérios estabelecidos no art. 2º do Decreto nº 10.657. A Resolução nº 2 elencou os minerais estratégicos para o Brasil, com base nas três categorias definidas no Plano Nacional de Mineração, e apresentada no quadro 1 a seguir.

Quadro 1. Primeira lista de Minerais Estratégicos do Brasil.

<b>Bens minerais que o País depende de seu suprimento para setores econômicos vitais (4 substâncias)</b>
Enxofre; Minério de Fosfato; Minério de Potássio; e Minério de Molibdênio
<b>Bens minerais importantes por sua aplicação em produtos e processos de alta tecnologia (16 substâncias)</b>
Minério de Cobalto; Minério de Cobre; Minério de Estanho; Minério de Grafita; Minérios do grupo da Platina; Minério de Lítio; Minério de Nióbio; Minério de Níquel; Minério de Silício; Minério de Tálcio; Minério de Tântalo; Minério de Terras Raras; Minério de Titânio; Minério de Tungstênio; Minério de Urânio; e Minério de Vanádio
<b>Bens minerais que o País detém vantagens competitivas e essenciais para a economia (8 substâncias)</b>
Minério de Alumínio; Minério de Cobre; Minério de Ferro; Minério de Grafita; Minério de Ouro; Minério de Manganês; Minério de Nióbio; e Minério de Urânio.

## 5. Conclusão

A geopolítica das matérias-primas vem se reformulando rapidamente diante do cenário de disputas comerciais e por liderança econômica, acirradas pela necessidade de garantia de suprimentos, que se vê ameaçada pela concentração da produção e comercialização de insumos em países dotados das maiores reservas.

Nesse cenário, as recentes políticas nacionais da China, Estados Unidos, União Europeia e Brasil podem ser sinteticamente descritas. (i) na UE se destaca a abrangência de seus estudos e a abordagem do tema através de relações diplomáticas mais amplas e estímulo a P&I, principalmente ligadas com aspectos de economia circular; (ii) nos EUA, que a partir de levantamentos de suas capacidades e demandas industriais, e das reservas mundiais em produção, foca a redução de sua vulnerabilidade e dependência por minerais importados; (iii) na

China se verifica uma política protecionista de suas reservas minerais, sobre algumas das quais detém grande vantagem competitiva, priorizando uma estratégia de fortalecimento de sua economia com base na agregação de valor aos produtos que destina à exportação; e (iv) no Brasil, importante fornecedor mundial de commodities, foi apresentada recentemente sua primeira lista de minerais estratégicos, voltada à abertura de novas áreas de produção, a partir da qual se prevê a ampliação de estudos sobre a criticalidade dos seus minerais.

A consolidação da primeira lista de matérias-primas brasileiras é um avanço importante, mas ainda muito abrangente, pois englobou parte significativa da pauta de exportação mineral brasileira, necessitando de futuros refinamentos para a implementação de políticas mais específicas. Ademais, não foram vinculadas outras iniciativas de promoção de suprimentos, como a recuperação de materiais, tampouco menciona as possibilidades de alternativas de aprimoramento e otimização de uso de matérias-primas através de políticas direcionadas à economia circular. Considerando o cenário geopolítico das matérias-primas críticas, torna-se importante a ampliação de estudos de caso para as matérias-primas estratégicas do Brasil, estabelecendo assim uma base para o planejamento estratégico de longo prazo, tanto do setor extrativo como da indústria brasileira.

## **6. Agradecimentos**

Este estudo tem como antecedente a participação na pesquisa intitulada “Estudo das cadeias produtivas dos materiais críticos: oportunidades e ameaças da economia circular”, realizado através da parceria entre o CETEM e o Joint Research Centre (JRC) da UE, sob a coordenação de Carlos Cesar Peiter (CETEM). Um agradecimento especial ao pesquisador Geraldo Góes do IPEA e ao CNPq por oportunizar a bolsa de pesquisa.

## **7. Referências Bibliográficas**

BARTEKOVÁ, E. & KEMP, R. Critical raw material strategies in different world regions. Maastricht: UNU-MERIT. 2016.

CANADA. Canada and U.S. Finalize Joint Action Plan on Critical Minerals Collaboration. Natural Resources Canada. 2020.

CASTRO, F.C.; PEITER, C.C.; GÓES, G.G. Minerais estratégicos e as relações entre Brasil e China. Revista Tempo do Mundo, n. 24, p. 349-378. Dez. 2020.

CEDES – Centro de Estudos e Debates Estratégicos. Minerais Estratégicos e Terras-Raras. Série Estudos Estratégicos, n. 3. Brasília: Câmara dos Deputados, Edições Câmara. 2014. 241 p.

EC – European Commission. Raw Materials Scoreboard. 3rd Raw Materials Scoreboard. European Innovation Partnership on Raw Materials. Luxembourg: EC. 2021.

EC. Study on the EU's list of Critical Raw Materials (2020). Final report. Brussels: EC. 2020a.

EC. Critical Raw Materials for Strategic Technologies and Sector in the EU: a foresight study. Luxembourg: EC. 2020b.

EC. Critical Raw Materials: Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs. 2018a.

EC. Report on critical raw materials and the circular economy. 2018b.

EC. Policy and strategy for raw materials. 2017.

FORTIER, S.M.; et al. Draft critical mineral list - Summary of methodology and background information. USGS, 2019.

IEA – International Energy Agency. Clean Energy progress after the Covid-19 crisis will need reliable supplies of critical minerals. Analysis IEA. 6 mar. 2020.

IRTC – International Round Table on Materials Criticality. Material criticality: an overview for decision-makers. IRTC, 2020.

MANCHERI, N.; SUNDARESAN, L.; CHANDRASHEKAR, S. Dominating the world: China and the rare earth industry. Technical report. Bangalore, India: National Institute of Advanced Studies. 2013.

MME. Programa mineração e desenvolvimento. Plano de metas e ações 2020/2023. Brasília: MME, 2020.

MME – Ministério de Minas e Energia. Plano Nacional de Mineração 2030. Brasília: MME. 2011.

NAKANO, Jane. The geopolitics of critical minerals supply chains. Center for Strategic & International Studies. Washington: CSIS. Mar. 2021.

NSTC – National Science and Technology Council. Assessment of critical minerals: updated application of screening methodology. Subcommittee on critical and strategic mineral supply chains and Committee on Environment report, Natural Resources and Sustainability. Feb. 2018.

POTHEN, F. & FINK, K.A political economy of China's export restrictions on Rare Earth Elements. Discussion paper no. 15-025. Centre for European Economic Research. 2015.

RMIS – Raw Materials Information System. What the JRC does. 2017.

RMIS – Raw Materials Information System. Context. 2015.

SHEN, Y.; et al. China's public policies toward rare earths, 1975-2018. Mineral Economics, v. 33, p. 127-151. 2020.

UREN, David. A quest for global dominance: China's appetite for rare earths. [online]. The strategist. 2019.

USGS – United States Geological Survey. Use of raw materials in the United States from 1900 through 2014. USGS. 2017. USGS. Critical Mineral Resources of the United States—Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply. Professional Paper 1802. USDI; USGS, 2017.

WEST J.; FORD J.A.; Meyers J. Known unknowns: the devil in the details of energy metal demand. Using an integrated physical framework to explore opportunities and risks for metals in the energy transition. CSIRO, Australia. 2021.

WHITE HOUSE. Addressing the Threat to the Domestic Supply Chain from Reliance on Critical Minerals from Foreign Adversaries. Executive Order n. 13.953. 30 sep. 2020.

WHITE HOUSE. Executive Order on America's Supply Chains. Presidential Actions. Washington: White House. 24 fev. 2021.

# **Avaliação da biodisponibilidade de samário e lantânio para dois organismos terrestres expostos a solo natural contaminado com soluções sintéticas**

## **Evaluation of the bioavailability of samarium and lanthanum for two terrestrial organisms exposed to natural soil contaminated with synthetic solutions**

**Gisele Petronilho Heidelmann**  
Bolsista PCI, Bióloga.

**Silvia Gonçalves Egler**  
Supervisora, Bióloga, M. Sc.

### **Resumo**

Os elementos terras raras possuem grande aplicabilidade em alta tecnologia, sendo matéria prima para microscópios eletrônicos, filmes para RX, itens tecnológicos como turbinas para energia eólica, entre outros. Consequentemente, cresce a probabilidade de exposição e contaminação ambiental, tornando fundamental a avaliação ecotoxicológica desses metais, que interagem com sistemas biológicos comprometendo funções de diferentes organismos e ecossistemas. Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito tóxico de Lantânio e Samário, individualmente e em mistura, impregnadas em solo natural, sobre a sobrevivência e reprodução dos oligoquetas *Eisenia andrei*, um organismo detritívoro. Entretanto, devido ao fechamento do Centro de Tecnologia Mineral em decorrência da Covid-19, não foi possível realizar ensaios nesse período, acarretando a ausência de resultados sobre o estudo a tempo da X Jornada PCI.

**Palavras chave:** Ecotoxicologia, Elementos terras raras, *Eisenia andrei*.

### **Abstract**

Rare earth elements have great applicability in high technology, being raw material for electron microscopes, RX films, technological items such as turbines for wind energy, among others. Consequently, the probability of environmental exposure and contamination increases, making the ecotoxicological assessment of these metals essential, as they interact with biological systems, compromising the functions of different organisms and ecosystems. Therefore, the present work aims to evaluate the toxic effect of Lanthanum and Samarium, individually and in mixture, impregnated in natural soil, on the survival and reproduction of the oligochaetes *Eisenia andrei*, a detritivorous organism. However, due to the closure of the Center for Mineral Technology as a result of Covid-19, it was not possible to carry out tests during this period, resulting in the absence of results about the study in time for the X PCI Journey.

**Key words:** Ecotoxicology, Rare earth elements, *Eisenia andrei*.

## 1. Introdução

A Ecotoxicologia, ramo da toxicologia, estuda efeitos tóxicos, causados por poluentes naturais ou sintéticos, aos elementos dos ecossistemas, vegetal, microbiano e animal, que causam situações adversas ao organismo, alterando suas funções fisiológicas (PASSAGLI, 2018; TRAHAUT, 1977).

Ensaio de toxicidade são realizados para identificar e quantificar riscos resultantes da exposição de seres vivos a agentes tóxicos, estimando quantitativamente os potenciais efeitos sobre o meio ambiente e a saúde humana. As avaliações de risco desses estudos possuem grande relevância, pois fornecerem dados importantes na demonstração de um resultado adverso observado em animais de laboratório que podem ser diretamente relacionados a outros animais subsequentes na cadeia alimentar e conseqüentemente, os humanos (EATON; GILBERT, 2008).

Os ensaios toxicológicos possuem grande desempenho na avaliação dos efeitos tóxicos dos compostos, pois são coordenados sob um elevado grau de controle no que se refere às condições de exposição, à população exposta e à determinação dos efeitos decorrentes da exposição aguda e crônica. Os ensaios agudos são realizados para avaliar os efeitos de agentes tóxicos sobre espécies terrestres, durante um curto período, quando comparado ao período de vida do organismo-teste. Eles estimam a dose ou concentração em que o agente tóxico seria capaz de gerar uma resposta específica capaz de ser mensurada no organismo-teste ou população, em um curto período (24 a 96 h, normalmente). Em contrapartida, os ensaios crônicos são utilizados para determinar os efeitos do toxicante sobre a espécie por um período que abrange parte ou todo o ciclo de vida do organismo-teste. Esses testes permitem avaliar os possíveis efeitos tóxicos de substâncias químicas sob exposições prolongadas a concentrações que permitem a sobrevivência do organismo, entretanto, afetam suas funções biológicas (LAVANDEIRA, 2014; COSTA *et al.*, 2008).

Os elementos terras raras são metais que vem ganhando grande aplicabilidade em alta tecnologia, porém podem ser nocivos ao meio ambiente, se descartados indevidamente. Esses elementos são lantanídeos, grupo de 15 elementos químicos presentes na tabela periódica, iniciando pelo lantânio (La) até o lutécio (Lu), acrescidos de dois metais de transição, o ítrio e o escândio. Eles possuem características químicas semelhantes ao cálcio e alta afinidade com grupos fosfato de macromoléculas biológicas, fazendo com que interajam com os sistemas biológicos dependentes de cálcio resultando em toxicidade, comprometendo suas funções (BARRY; MEEHAN, 2000).

Os ETRs são encontrados em minerais dos grupos da monazita (Ce, La) PO<sub>4</sub>, bastnaesita (Ce, La) CO<sub>3</sub>F, argilas iônicas portadoras de ETRs e xenotímio (YPO<sub>4</sub>), e possuem inúmeras aplicações industriais, estando presentes em produtos químicos, metalúrgicos, óticos, eletrônicos e cerâmicos, sendo matéria prima para microscópios eletrônicos, filmes para RX, itens tecnológicos como turbinas para energia eólica, vidros, catalisadores e fibras óticas e na medicina como meio de contraste e como isótopo radioativo para tratamento de câncer ósseo (ANDRADE, 2014; ROGOWSKA *et al.*, 2018).

Sua produção é cara, já que embora estejam presentes em grande variedade de minerais, são de difícil extração, tóxicos e poluentes, oferecendo riscos ao meio ambiente, como a degradação da vegetação e contaminação da água, ar e lençóis freáticos. Além disso, o descarte impróprio de materiais que os contém pode comprometer a saúde do meio ambiente e organismos vivos, pois por possuírem baixa mobilidade esses contaminantes emergenciais podem se acumular no ambiente (MECHI; SANCHES, 2010; SILVA, 2007).

Grande parte dos estudos realizados avaliando seus efeitos tóxicos sobre a biota têm demonstrado seus efeitos positivos sobre vegetais, no entanto, poucos são os estudos voltados para os efeitos deletérios dos ETRs sobre ambientes terrestres. Visando a carência de dados sobre o efeito tóxico desses elementos sobre a biota terrestre, é de suma importância o desenvolvimento de pesquisas na área, visando a preservação dos ecossistemas. Sendo assim, para esse estudo estão sendo realizados bioensaios de toxicidade, padronizados nacional e internacionalmente, utilizando organismos terrestres bioindicadores, com objetivo de avaliar o tipo e intensidade dos efeitos causados por Lantânio e Samário, sobre a sobrevivência e reprodução dos organismos (COSTA *et al.*, 2008).

## 2. Objetivos

O presente estudo tem como objetivo avaliar o efeito tóxico sobre a sobrevivência e reprodução utilizando ensaios crônicos, com o oligoqueta *Eisenia andrei* (minhoca vermelha da Califórnia), expostos a soluções sintéticas de samário (Sm) e lantânio (La), impregnadas em solo natural.

## 3. Material e Métodos

Nesse estudo está sendo utilizado o organismo teste, *Eisenia andrei* (Minhoca Vermelha da Califórnia), organismo detritívoro, cultivados no LECOMIN/COPMA/CETEM, com grande papel de manutenção do solo através da sua movimentação, aerando o solo, filtrando a água da chuva e auxiliando na decomposição de matéria orgânica. Este organismo é um bioindicador padronizado para análises ecotoxicológicas e utilizado em larga escala por pesquisadores da área (PEREIRA, 2018; SOUZA *et al.*, 2014).

As soluções sintéticas de ETRs serão preparadas a partir de óxidos de Samário (III) e Lantânio (III) solubilizados em ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), tendo como concentração final de solução-estoque 50 g/L. As soluções-teste para os ensaios serão preparadas utilizando água deionizada e diferentes concentrações das soluções-estoque. Os experimentos serão realizados em sistemas mono-elementares ( $\text{La}^{3+}$  ou  $\text{Sm}^{3+}$ ) e binários nas proporções 1:1, 1:2 e 2:1 v/v dos ETR estudados.

O solo natural foi coletado em Seropédica (UFRRJ), na borda de um plantio de eucalipto (*Eucalyptus* sp.) com o solo coberto por forrageiras. Para isso, foram retiradas as forrageiras e coletados os 20 cm superficiais. O solo foi classificado pelo laboratório da Embrapa Solos (RJ) como Argissolo vermelho amarelo (PVA), segundo o Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (SiBCS), e com os seguintes parâmetros físico-químicos, 605,5 g/kg de areia, 106,7 g/kg de silte e 287,7 g/kg de argila, 5,7 de valor de pH em água e 8,3 g/kg de matéria orgânica.

Em laboratório, as amostras foram secas à temperatura ambiente, desagregadas, peneiradas a 2 mm (para remoção de raízes e outros detritos maiores), disposta em pilhas horizontais e quarteadas em subamostras de 5 kg (EMBRAPA, 2018).

O cultivo e os ensaios com o oligoqueta *Eisenia andrei* seguirão a norma ISO 11268-2 (ISO, 2012). Os organismos foram cultivados, em esterco curado, trocado a cada 30 dias. Para a realização do ensaio agudo, são utilizados organismos adultos, com clitelo bem desenvolvido e massa individual entre 300 mg e 600 mg. No dia zero (T0) anterior ao início do ensaio as minhocas são lavadas em água deionizada, secas e pesadas individualmente. Em seguida, separadas em lotes de 10 organismos de massa similar, totalizando 30 indivíduos/amostra-teste e controle, distribuídos em caixas forradas com papel umedecido com água deionizada, onde permanecem por 24h para purgamento do conteúdo intestinal. Ainda no T0, o solo natural (SN) é dopado com cinco soluções-teste e o controle com água deionizada em volume equivalente a 40% da Capacidade Máxima de Retenção de Água (CMRA) (ISO, 2005) e deixados em repouso por 24 h para que as amostras estabilizassem.

No dia 1 (T1) são aferidos os valores de pH de todos os solos-teste e controle, em água deionizada (1:2,5) (EMBRAPA, 1997), sendo determinado que o valor do controle deve ser de  $6,0 \pm 0,5$  e o das amostras  $\text{pH} \geq 5$ . Os lotes dos solos-teste e do controle são divididos em três réplicas de 200 g e dispostas em béqueres de vidro de 400 mL. A distribuição dos grupos de minhocas por solo-controle e testes é realizada de forma aleatória, por meio de sorteio. As minhocas são depositadas sobre a superfície da amostra, o recipiente-teste fechado com filme plástico e preso com elástico e em seguida, são feitos furos para possibilitar a troca de ar. Pesasse todo o conjunto, visando a reposição semanal de umidade por comparação de pesos. Os ensaios têm duração de 14 dias e são mantidos à temperatura de  $21 \pm 2$  °C e fotoperíodo de 16h:8h claro: escuro. Após os 14 dias as réplicas são transferidas para bandejas e as minhocas sobreviventes contadas e pesadas, por réplica. O ensaio é considerado válido se a mortalidade no controle for  $\leq 10\%$ . Os resultados são expressos em concentração letal mediana (CL50) na qual ocorre mortalidade em 50% dos organismos testados. Para o cálculo, utilizasse o programa *Trimmed Spearman Karber*.

Para a realização dos ensaios crônicos, de reprodução e sobrevivência, com *E. andrei*, utilizasse o mesmo critério de escolha de organismos no ensaio agudo. O ensaio avalia o efeito subletal na reprodução e segue a norma ISO 11268-2 (ISO, 2012). O solo natural é umedecido com as soluções-estoque na concentração do ensaio (solo-teste), com três réplicas por solo-teste e controles. Em cada réplica são dispostas 10 oligoquetas adultas/réplica/solo-teste e solo-controle. São utilizados béqueres de vidro de 400 g com massa seca de substrato de 200 g que ficam em temperatura: 20 - 22°C; fotoperíodo 16 h luz: 8 h escuro e semanalmente é feita a reposição de umidade com adição de água deionizada e de alimento (10 mg de esterco curtido). Após 30 dias as oligoquetas adultas são retiradas e os efeitos na mortalidade e na biomassa são medidos. Após 60 dias os casulos e juvenis são contabilizados. Comparasse os resultados obtidos nos solos-teste com os do solo controle. Para cada concentração, calculasse uma porcentagem de perda/aumento da biomassa dos adultos sobreviventes após quatro semanas e o número de juvenis produzidos após o outro período de quatro semanas.



Os resultados do ensaio são expressos por CL50, concentração letal mediana, que causa mortalidade em 50% dos organismos adultos testados, CENO, concentração de efeito não observado, maior concentração não significativamente diferente do controle e fecundidade, número médio  $\pm$  desvio padrão de juvenis nascidos/solo-teste e controle que permitem o cálculo da CE50, concentração efetiva mediana, que reduz a produção de juvenis a 50% comparada ao produzido no solo controle. O ensaio é considerado válido quando a taxa de produção de juvenis é pelo menos 30 por réplica de controle, o coeficiente de variação da reprodução no controle não exceda 30% e a porcentagem de mortalidade dos adultos observadas no controle seja  $\leq$  10%.

#### 4. Resultados e Discussão

Devido ao fechamento do Centro de Tecnologia Mineral em decorrência da Covid-19, não foi possível realizar ensaios nesse período, apenas a manutenção. Após a reabertura do Centro, foi feita a tentativa de montagem dos ensaios, entretanto, os organismos não se encontravam nos parâmetros ideais para a realização do mesmo. Em decorrência disso, não obtivemos resultados sobre o estudo a tempo da Jornada PCI.

#### 5. Agradecimentos

Gostaria de agradecer a minha supervisora Sílvia Egler, pela atenciosa orientação; À M. Nascimento e A. L. C. Moraes pelas soluções fornecidas; 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.

#### 6. Referências Bibliográficas

ANDRADE, R.H.P.D. Sumário Mineral - **Departamento Nacional de Produção Mineral**, Brasília, v. 34, p.123-124, dez. 2014.

BARRY, M. J.; MEEHAN, B. J. The acute and chronic toxicity of lanthanum to *Daphnia carinata*. **Chemosphere** v.41, p. 1669-1674, 2000.

COSTA, C.R. et al. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p.1820-1830, 2008.

EATON, D.L.; GILBERT, S.G. Principles of toxicology. In: Klaassen.C.D. et al. (Eds). **Toxicology- The basic Science of poison**. 7 ed. Kansas City, Kansas. Department of Pharmacology, Toxicology, and Therapeutics University of Kansas Medical Center, 2008, p.11-43.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. In: **Manual de métodos de análises de solo**. Rio de Janeiro, RJ, 1997. 212p.

EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. In: **Sistema Brasileiro de Classificação de solos**. Brasília, DF, 2018.

ISO - International Organization for Standardization. **Soil quality — determination of the effects of pollutants on soil flora—Screaming test for emergence of lettuce seedlings (*Lactuca sativa* L.)**. ISO 17126. 2005. p. 13.

ISO - International Organization for Standardization. **Soil quality— effects of pollutants on earthworms – Part 2: Determination of effects on reproduction of *Eisenia fetida*/*Eisenia andrei***. ISO 11268-2. 2012. 23 p.

LAVANDEIRA, F. M. F. **Ensaio toxicológicos pré-clínicos na avaliação da segurança de novos fármacos**, 2014. 3p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Ciências Farmacêuticas, Universidade Fernando Pessoa. Disponível em: < [https://bdigital.ufp.pt/bitstream/10284/4505/1/PPG\\_21439.pdf](https://bdigital.ufp.pt/bitstream/10284/4505/1/PPG_21439.pdf) > Acesso em: 26 out. 2021.

MECHI, A.; SANCHES, D. L. Impactos ambientais da mineração no Estado de São Paulo. **Estudos Avançados**, São Paulo, v. 24, n. 68, p. 209-220, 2010.

PASSAGLI, M. Toxicologia Forense – Teoria e Prática. **Millennium editora**. 5ª Edição, cap. 1, 2018.

PEREIRA, V.C. **Aspectos gerais sobre espécie *eisenia andrei* (minhoca vermelha) em ambiente controlado – observação**, 2018. Programa de Iniciação Científica - Universidade da Cidade de São Paulo – Unidic Ciências Biológicas, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP. Disponível em: < <http://conic-semesp.org.br/anais/files/2018/trabalho-1000000021.pdf> >. Acesso em: 26 out. 2021.

ROGOWSKA, J.; OLKOWSKA, E.; RATAJCZYK, W.; WOLSKA, L. Gadolinium as a New Emerging Contaminant of Aquatic Environments. **Environmental Toxicology and Chemistry** – Polônia. Vol. 37, nº 6, pag. 1523-1534, 2018.

SILVA, J.P.S. Impactos ambientais causados por mineração. v.8, p.1-13. Brasília: **Revista Espaço da Sophia**, 2007.

SOUSA, T. P. et al., Produção de alface (*Lactuca sativa* L.), em função de diferentes concentrações e tipos de biofertilizantes. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v 9., p. 168 - 172, 2014.

TRUHAUT, R. Ecotoxicology: Objectives, principles and perspectives. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 1, p. 151-173, 1977.

# **Caracterização química de rochas para serem utilizadas como rochagem ou mineralização do solo**

## **Chemical characterization of rocks to be used as rock stone or soil mineralization**

**Inês Gomes Fraga**

Bolsista do Programa de Capacitação Institucional, Química

**José Antônio Pires de Mello**

Supervisor, Engenheiro Químico

**Kátia de Cassia Barbosa Alexandre**

Colaborador, Licenciada em Química

### **Resumo**

A agricultura brasileira experimentou um grande desenvolvimento nos últimos 100 anos, alcançando aumentos significativos na produtividade de muitas culturas, principalmente nas últimas três décadas. Isso ocorreu devido às inovações tecnológicas decorrentes das pesquisas e da disseminação do uso das técnicas desenvolvidas. Um dos componentes mais importantes para esse desenvolvimento da agricultura, principalmente no que se refere ao aumento da produtividade agrícola, foram as pesquisas em fertilidade do solo e as inovações científicas e tecnológicas que permitiram o uso eficiente de corretivos e fertilizantes na agricultura brasileira. A análise da composição elementar de matrizes orgânicas ou inorgânicas requer abordagens de preparação de amostra que incluem a dissolução parcial ou total da amostra antes da análise instrumental. Isso envolve a digestão da amostra, extração e preparação das espécies químicas antes da análise. Métodos de digestão da amostra, como decomposição seca ou úmida em sistemas abertos ou fechados, utilizando placa elétrica, ultrassônica ou radiante (infravermelho, ultravioleta e micro-ondas) são essenciais para a digestão de substâncias inorgânicas, antes de sua análise.

**Palavras chave:** análise química, rochagem, fertilizantes, solo, via-úmida, placa elétrica, ultrassônica ou radiante.

### **Abstract**

Brazilian agriculture has experienced great development during the last 100 years, achieving significant increases in the productivity of many crops, especially in the last three decades. This was due to technological innovations resulting from research and the dissemination of the use of the developed techniques. One of the most important components for this development of agriculture, especially about increased agricultural productivity, was research in soil fertility and scientific and technological innovations that allowed the correctives and fertilizers in Brazilian agriculture. Elemental composition analysis of organic or inorganic matrices requires sample preparation approaches that include partial or total dissolution of the sample prior to instrumental analysis. These involve the sample digestion, extraction, and preparation of the chemical species before the analysis. Methods of sample digestion, such as dry or wet decomposition in open or closed vessels, using electric, ultrasonic, or radiant plate (infrared, ultraviolet and microwave) are essential for the digestion of inorganic substances, before analysis.

**Key words:** Chemical analysis, rocking, fertilizer, soil, wet chemistry, electric plate, ultrasonic, radiant.

## 1. Introduction

A agricultura brasileira experimentou grande desenvolvimento durante os últimos 100 anos, obtendo aumentos significativos na produtividade de grande número de culturas, notadamente nas últimas três décadas. Isto deve-se a inovações tecnológicas resultantes de inúmeras pesquisas e da difusão do uso dessas técnicas. Um dos componentes mais importantes para esse desenvolvimento da agricultura, principalmente no que diz respeito ao aumento da produtividade agrícola, foi a pesquisa em fertilidade do solo e as inovações científicas e tecnológicas que permitiram o uso eficiente de corretivos e de fertilizantes na agricultura brasileira.

O solo, formado por aglomerados minerais e matéria orgânica da decomposição de animais e plantas, é essencial para a plantação de vários alimentos. Sua fertilidade interfere diretamente nas plantações, pois a quantidade de nutrientes presentes no solo impacta diretamente na produção agrícola. Solos ricos em nutrientes possuem grande fertilidade, fato positivo para as plantações. Quando os solos são pobres em nutrientes, necessitam de adaptações para o cultivo. Nesse sentido, várias técnicas agrícolas foram desenvolvidas para alterar o solo e adequá-lo para as plantações. O boro (B) é importante para a polinização e desenvolvimento de frutos e essencial para a absorção e uso do cálcio. A deficiência de boro resulta em pobre florescimento e polinização, além de frutos de tamanho reduzido. O fósforo (P) é essencial para a divisão e crescimento celular da planta. É especialmente importante no desenvolvimento radicular, comprimento da inflorescência, duração da floração, tamanho da folha e maturação do fruto. Influencia positivamente na coloração da casca, uma característica de grande importância para o mercado consumidor. Embora o magnésio (Mg) não seja exigido em grandes quantidades, sua deficiência poderá provocar redução no desenvolvimento, desfolha prematura e, em decorrência, diminuição da produção. Adubações com altas doses de cálcio e de potássio diminuem a absorção de magnésio, motivo pelo qual deve ser verificada, antecipadamente, a relação potássio/cálcio/magnésio. A rocha, quando passa por processos intempéricos, forma camadas de materiais desagregados onde se formam os solos, processo que recebe o nome de pedogênese (Carneiro et al., 2019). O material liberado torna possível a vida de plantas e pequenos animais que por sua vez contribuem para a decomposição, ao formar o húmus. A moderna preocupação com uma Terra sustentável levou as Geociências a migrar do conceito de solos como “materiais inertes e inconsolidados” utilizados na engenharia para a ideia dinâmica dos solos como a pele viva do planeta, ou pedosfera. Essa visão, mais próxima da dos ecologistas (Warshall, 2000), reúne ainda os pontos-de-vista da fertilidade, resistência à erosão e suporte físico, tão importantes para uma agricultura sustentável. Nessa concepção, focalizam-se os quatro componentes do solo: (a) materiais inorgânicos resultantes do intemperismo dos minerais; (b) gases procedentes da atmosfera e da atividade química e biológica no solo; (c) líquidos na forma de soluções que participam de todos os processos; (d) materiais orgânicos representados por seres vivos e matéria orgânica morta. Com efeito, além da matéria orgânica, cuja presença pode ser extremamente variável, devemos levar em conta os gases e líquidos que compõem o solo, essenciais para a sustentação da vida. O húmus nos solos, além de representar nutrientes armazenados de modo seguro para sustentar a vida, são também um modo de reter carbono na forma de moléculas complexas, e evitar seu retorno à atmosfera. O Brasil é um dos maiores produtores de alimentos e biocombustíveis do mundo, porém, ao mesmo tempo, é altamente dependente da importação de matérias-primas para a formulação de fertilizantes, tendo

implicação direta nos custos de produção e na competitividade da agricultura. A busca por produtos com a capacidade de fornecer nutrientes em consonância com a demanda nutricional das culturas em sistemas de produção agrícola e que promovam benefícios como o condicionamento físico e a remineralização do solo, adquire grande importância para o futuro da produção agrícola brasileira. Recentemente, diversos trabalhos de prospecção, estudos mineralógicos e petrográficos, e experimentos para avaliação da eficiência agrônômica, segurança ambiental e dos alimentos têm possibilitado a seleção e recomendação de fontes com potencial de uso. Aliado a isso, foi aprovado pelo Congresso Nacional Brasileiro um projeto de lei que alterou a lei dos fertilizantes (Lei nº 6.894/1980). Após a sanção pela Presidência da República, a lei nº 12.890, 10 de dezembro de 2013, inseriu os remineralizadores como uma categoria de insumos passível de uso na agricultura. Por fim, em março deste ano foi aprovada a Instrução Normativa Nº 5 que estabelece as regras sobre definições, classificação, especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem, rotulagem e propaganda dos remineralizadores e substratos para plantas, destinados à agricultura. Assim, após os avanços obtidos nas duas edições anteriores do evento, em 2009 (Brasília/DF) e 2013 (Poços de Caldas/MG), a realização do III Congresso Brasileiro de Rochagem adquire grande importância na consolidação desta tecnologia, no avanço do conhecimento, na divulgação do tema e no apoio ao desenvolvimento de políticas públicas. Nesta terceira edição foram tratados os seguintes temas: (i) normatização para o uso de remineralizadores; (ii) prospecção de remineralizadores de solo; (iii) intemperismo de minerais e liberação de nutrientes; (iv) interação mineral e microrganismos; (v) avaliação da eficiência agrônômica de remineralizadores e (vi) desenvolvimento de produtos à base de remineralizadores de solo e perspectivas futuras. (Embrapa, 2016) A análise de composição elementar de matrizes orgânicas ou inorgânicas requer abordagens de preparação da amostra que incluam dissolução parcial ou total da amostra antes da análise instrumental. Estes envolvem a digestão da matriz e extração e preparação dos analitos antes da análise. Métodos de digestão da amostra, como decomposição seca ou úmida em sistemas abertos ou fechados, utilizando chapa elétrica, ultrassônicas ou radiante (infravermelho, ultravioleta e micro-ondas) são essenciais para a digestão de substâncias inorgânicas, antes de sua análise.

Os métodos de digestão podem ser efetivamente aplicados para análise elementar em todos os tipos de amostras (amostras de solo, rochas, plantas, biológicas e de água) e representam um passo crucial em muitos métodos analíticos para a análise de metais e outros compostos inorgânicos. Avanços na digestão da amostra ao longo das últimas décadas foram propostos, incluindo calcinação, digestão úmida, digestão de micro-ondas, irradiação ultravioleta, ultrassom das amostras a fim de transferir os elementos para solução, antes da determinação usando várias ferramentas analíticas, como cromatografia de íon (IC), espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) e espectroscopia de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Neste relatório complementar, apresentamos os resultados das avaliações experimentais realizadas no período de outubro-novembro de 2021. Segundo o objetivo deste trabalho, que é determinar a fração mássica do elemento tóxico mercúrio (% m/m) e as

frações mássicas dos, definidos na Instrução Normativa MAPA Nº 53/2016 – REMINERALIZADORES Lei 6.894/1980 alterada pela Lei 12.890/2013 para a Rochagem do solo. Rochas de feldspato foram digeridas e analisadas por ICP OES e ICP-MS, este último foi incluído no relatório, devido à baixa concentração o analito em questão, a fim de verificar se suas concentrações são adequadas para uso como um agente de fertilização do solo. Vários materiais de referência (MRs) de rochas feldspato foram utilizados para a validação do método proposto para K e para Hg foi utilizado padrão rastreado com certificação.

## **2. Experimental**

### **2.1. Instrumental**

Foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) Horiba Jobin Yvon modelo Ultima II e espectrômetro de massas Agilent 7700 séries ICP-MS.

### **2.2. Metodologia**

O procedimento de decomposição das amostras e do padrão da adição recuperação materiais de referência certificados (K) e Padrões Ultra Scientific (Analytical Solution) Lote: P00139, foi realizado utilizando aquecimento em chapa elétrica. Uma alíquota de cada amostra de rocha feldspato foi transferida para um recipiente de reação. A digestão foi realizada com uma mistura dos ácidos HCl, HF, HNO<sub>3</sub> e HClO<sub>4</sub> para K, Pb e com (água régia) (mistura dos ácidos nítrico e clorídrico) para determinação de Cd, Hg e As.

## **3. Resultados e Discussões**

Os resultados das digestões das amostras de rocha e dos padrões utilizados nas adições recuperações materiais de referência (MRs) estão apresentados na Tabela 1. Podemos observar uma excelente recuperação dos padrões de 0,050 mg L<sup>-1</sup> e 0,100 mg L<sup>-1</sup> de Hg, já no relatório anterior enfatizamos que para K nos MRs, 103% para o MRC IPT 53 e 106% para o MRC IPT 319285. Cabe ressaltar a qualidade dos dados analíticos, representada pelos baixos valores de desvios padrão. Em relação ao teor médio de K<sub>2</sub>O (9,38% ± 0,04% m/m), podemos observar que a amostra de feldspato atende aos requisitos desejáveis da Instrução Normativa MAPA Nº 53/2016.

Tabela 1. Resultados da determinação da fração mássica de K (% m/m) na amostra de feldspato I416 e da recuperação de K (% m/m) nos MRs MRC IPT 53 e MRC IPT 319285 (n=5). Resultados descritos no relatório anterior.

Amostra	K %	K <sub>2</sub> O %	% K <sub>2</sub> O média	DP	RSD %	Valor certificado (%K <sub>2</sub> O)	Recuperação %
MRC IPT 53-1	10,39	12,51					
MRC IPT 53-2	10,54	12,69					
MRC IPT 53-3	10,22	12,31	12,47	0,16	1,32	12,10	103
MRC IPT 53-4	10,21	12,30					
MRC IPT 53-5	10,38	12,50					
MRC IPT 319285-1	2,40	2,89					
MRC IPT 319285-2	2,45	2,95					
MRC IPT 319285-3	2,46	2,97	2,91	0,04	1,45	2,74	106
MRC IPT 319285-4	2,41	2,90					
MRC IPT 319285-5	2,38	2,87					
I416-1	7,74	9,33					
I416-2	7,76	9,35					
I416-3	7,82	9,42	9,38	0,04	0,43		
I416-4	7,82	9,42					
I416-5	7,80	9,40					

Ainda de acordo com a Instrução Normativa MAPA Nº 53/2016, alguns elementos são indesejáveis e não devem estar presentes na amostra acima de determinados limites estabelecidos (As: 15 mg kg<sup>-1</sup>, Cd: 10 mg kg<sup>-1</sup>, Hg: 0,1 mg kg<sup>-1</sup>, e Pb: 200 mg kg<sup>-1</sup>). No caso da amostra de feldspato I416, foram encontrados os seguintes valores de fração mássica (mg kg<sup>-1</sup>): As = 1,9 ± 0,1; Pb = 5,6 ± 0,5; Cd = 6,4 ± 0,4; Hg <3 (valor para Hg, indicado no relatório anterior).

Tabela 2. Resultados da determinação da fração mássica de Hg (mg Kg<sup>-1</sup> m/m) na amostra de feldspato I416 e da recuperação de Hg (% m/m) nos padrões utilizados nas adições recuperação. Padrões Ultra Scientific (Analytical Solution) Lote: P00139 (n=4).

Amostra	Hg mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup> média	mg L <sup>-1</sup>	DP	RSD %	Valor certificado Hg (mg L <sup>-1</sup> )	Recuperação %
Padrão 0,050			0,053			0,050	105,9
Padrão 0,050			0,051			0,050	102,7
Padrão 0,100			0,103			0,100	103,2
Padrão 0,100			0,103			0,100	103,3
10 ppb			10,2			10,00	102,0
I416-1	0,07						
I416-2	0,05						
I416-3	0,09	0,07		0,02			
I416-4	0,09						

Ainda de acordo com a Instrução Normativa MAPA N° 53/2016, alguns elementos são indesejáveis e não devem estar presentes na amostra acima de determinados limites estabelecidos (As: 15 mg kg<sup>-1</sup>, Cd: 10 mg kg<sup>-1</sup>, Hg: 0,1 mg kg<sup>-1</sup>, e Pb: 200 mg kg<sup>-1</sup>). Para esse relatório, no caso da amostra de feldspato I416, foram encontrados os seguintes valores de fração mássica (mg kg<sup>-1</sup>): Hg = 0,07 ± 0,02.

#### 4. Conclusão

Os resultados indicam que a amostra de feldspato utilizada, anteriormente, no primeiro ensaio para o analito Hg não foi satisfatório a avaliação, por ICP OES, no entanto nesse segundo relatório apresenta as qualidades adequadas necessárias e mínimas para ser uma candidata a rocha remineralizadora, pois os valores de fração mássica obtidos para Hg, atendem o estabelecido na legislação. Análise realizada por espectrometria de massas - ICP-MS.

#### 5. Agradecimentos

Ao meu orientador Sr. José Antônio Pires de Mello, ao Dr. Manuel Castro Carneiro pela valiosa correção do texto, a Kátia B. Alexandre pelo companheirismo e ajuda na elaboração do trabalho, ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão de bolsa PCI.

#### 6. Referências Bibliográficas

Remineralizadores - Lei n° 6.894/1980, alterada pela Lei n° 12.890/2013

Instrução Normativa MAPA n° 53/2016

Instrução Normativa (IN) – n° 5/2016



# **Estudos de tecnologias hidrometalúrgicas para minérios de terras raras e outros elementos de interesse: ensaios de digestão/lixiviação sulfúrica**

## **Studies of hydrometallurgical technologies for rare earth ores and other elements of interest: sulfuric digestion/leaching tests**

**João Victor de Moraes Silva**  
Bolsista PCI, Técnico em química

**Marisa Nascimento**  
Supervisora, Eng. Química, D. Sc.

### **Resumo**

Este trabalho teve como objetivo estudar o efeito de variáveis em um processo hidrometalúrgico para a extração de elementos terras raras. A amostra utilizada foi um minério concentrado, contendo terras raras leves na forma de fosfatos (além de outros compostos). Foram realizados catorze ensaios, onde foram avaliadas variáveis como volume de ácido sulfúrico concentrado, tempo, temperatura, concentração e volume de lixiviante. Através de um estudo estatístico realizado nas condições analisadas, verificou-se que as variáveis de processo foram mais significativas para a extração de neodímio, de forma que estudos posteriores podem avaliar condições otimizadas de uma extração seletiva deste elemento em relação a outras terras raras.

**Palavras chave:** terras raras, lixiviação, monazita, neodímio.

### **Abstract**

This work aimed to study the effect of variables in a hydrometallurgical process for the extraction of rare earth elements. The sample used was a concentrated ore, containing light rare earths elements and other compounds. Fourteen tests were performed, where variables such as concentrated sulfuric acid volume, time, temperature, concentration and volume of acid solution were evaluated. Through a statistical study under the conditions analyzed, it was found that the process variables were more significant for the extraction of neodymium, so that further studies can evaluate optimized selective extraction conditions for this element in relation to other rare earths.

**Key words:** rare earths, leaching, monazite, neodymium.

## 1. Introdução

Os elementos terras raras estão compreendidos na série dos lantanídeos da tabela periódica, com adição do ítrio e escândio (ABRÃO, 1994). Estes elementos possuem vasta aplicação tecnológica na sociedade, podendo gerar produtos com utilização nas indústrias aeroespaciais e do petróleo, por exemplo. Na natureza, elementos terras raras são encontrados na forma de minerais como a monazita, a xenotima e a bastnaesita (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 1992).

Neste trabalho, a amostra utilizada foi um minério concentrado, contendo fosfatos de terras raras leves e outras formas minerais carreadoras desses elementos. Outras informações relacionadas à caracterização da amostra podem ser encontradas na literatura utilizada (NASCIMENTO, 2021).

## 2. Objetivos

Estudar, em uma amostra de minério concentrado, o efeito de variáveis de ensaio no percentual de extração de terras raras ao longo de experimentos de lixiviação.

## 3. Material e Métodos

Foram realizados 14 ensaios, utilizando 10 g de minério concentrado como amostra inicial. Cada ensaio consistiu em três etapas sequenciais: condicionamento, decomposição e lixiviação. Na etapa de condicionamento, realizada a 200 rpm, foram avaliadas as seguintes variáveis: volume de ácido sulfúrico P.A. (40 mL ou 65 mL), tempo (10 min ou 30 min) e temperatura de condicionamento (70 °C ou 100 °C). Na etapa de decomposição as variáveis testadas foram: tempo (30 min ou 60 min) e temperatura de decomposição (150 °C ou 200°C). Já na lixiviação, foram avaliadas as variáveis: volume de lixiviante (100 mL ou 200 mL), concentração de lixiviante em v/v (0% ou 30%), e tempo de lixiviação (60 min ou 120 min).

Em cada ensaio, a massa de amostra previamente pesada foi colocada em reator de borossilicato na etapa de condicionamento, e o volume determinado de ácido sulfúrico P.A. (Êxodo Científica) foi adicionado ao reator. Para a etapa de decomposição não foi realizada agitação. Já na etapa de lixiviação (agitada a 200 rpm), uma solução previamente preparada de ácido sulfúrico (0% ou 30% v/v) foi usada como agente lixiviante. Após a lixiviação, as amostras foram centrifugadas por 40 min a 3500 rpm (Centrífuga Eppendorf) em tubos falcon, e o sobrenadante foi separado como licor. O resíduo foi filtrado e lavado com 200 mL de água deionizada. A solução de lavagem filtrada foi misturada ao licor, e os resíduos foram secos em estufa (Odontobras) a 60 °C por 24 h. Tais resíduos foram analisados por Fluorescência de raios-X, assim como o minério concentrado. Os resultados dos ensaios foram analisados em termos de percentuais de extração de La, Ce e Nd.

#### **4. Resultados e Discussão**

Inicialmente, o teor de terras raras totais no minério concentrado era de 1,56%. Após os 14 testes hidrometalúrgicos realizados, foram obtidos valores de percentual de extração de lantânio entre 39,7% e 68,6%. Para cério, tais percentuais variaram de 36,6% a 71,9%, e para neodímio, de 30,5% a 64,6%.

Para cada elemento foi realizada uma análise estatística com o objetivo de determinar as variáveis mais significativas no estudo, ou seja, as variáveis que mais influenciaram nos percentuais de extração dos elementos analisados.

Para o elemento neodímio, as variáveis mais significativas determinadas pelo estudo estatístico foram: concentração de agente lixiviante, tempo de lixiviação, temperatura da etapa de condicionamento, e volume de ácido sulfúrico utilizado na etapa de condicionamento. A análise das tendências dessas mesmas variáveis indicou que, o aumento de cada uma delas nos níveis avaliados gerou um aumento no percentual de extração de neodímio.

Já para a extração de lantânio, nenhuma das variáveis estudadas se mostrou significativa no estudo estatístico realizado. Ainda assim, apesar de não se mostrarem significativas, as variáveis concentração de agente lixiviante e tempo de lixiviação foram as que mais se aproximaram do limite de significância. O estudo mostrou que a primeira, quando aumentada, também aumenta o percentual de extração. Já o tempo de lixiviação, quando aumentado, diminui o percentual de extração.

Similarmente ao lantânio, a análise estatística do elemento cério também não mostrou nenhuma variável significativa. No entanto, as variáveis que atingiram maiores valores de influência foram volume de agente lixiviante, cujo aumento provocaria um aumento no percentual de extração de cério, e tempo na etapa decomposição, no qual um aumento resultaria em diminuição no percentual de extração do elemento.

#### **5. Conclusão**

É possível pensar que a extração de neodímio pode ser aperfeiçoada em relação aos elementos cério e lantânio, visto que apenas para o neodímio as variáveis concentração de agente lixiviante, tempo de lixiviação, temperatura da etapa de condicionamento e volume de ácido sulfúrico na etapa de condicionamento se mostraram significativas. A manipulação dessas variáveis para ensaios futuros pode possibilitar um aumento significativo da extração de neodímio em detrimento dos outros elementos terras raras, podendo hipoteticamente gerar uma extração mais seletiva. No entanto, é necessário aprofundar o estudo e possivelmente ampliá-lo para outras faixas de valores de variáveis. Também seria interessante a realização de um estudo de condições ótimas de extração para cada elemento em trabalhos posteriores.

#### **6. Agradecimentos**

Agradeço à minha supervisora Marisa Nascimento, a todos os colaboradores do CETEM, à família e ao CNPq pela bolsa concedida.

## 7. Referências Bibliográficas

ABRÃO, ALCÍDIO. Nomenclatura. **Química e tecnologia das terras-raras/Por Alcídio Abrão**. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: 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.

NASCIMENTO, M. **Relatório Interno - Projeto FACC (Reservado)**. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: CETEM, 2021.

# **Avaliação de risco à saúde humana pelo consumo de água de abastecimento alternativo em municípios ao longo do Rio Paraopeba**

## **Human health risk assessment in municipalities located along the Paraopeba River by groundwater consumption**

**Lillian Maria Borges Domingos**  
Bolsista PCI, Química Industrial MSc.

**Zuleica Carmen Castilhos**  
Supervisora, Bioquímica, D.Sc.

### **Resumo**

Em quase metade dos 16 municípios estudados ao longo do Rio Paraopeba, a ingestão de águas de poços localizados a menos de 100m do Rio Paraopeba representa risco de efeitos não cancerígenos à saúde humana. Os teores de contaminantes em águas foram gerados pela Secretaria de Estado de Saúde de Minas Gerais, no decorrer de dois anos após o rompimento da Barragem I, da VALE S.A, em Brumadinho. Estes dados foram associados a cenário de exposição ambiental e integrados pela metodologia de avaliação de riscos à saúde humana (USEPA). A partir de Brumadinho o risco decresce de montante para a jusante, com um aumento considerável no município de Três Marias. Antimônio, Arsênio e Cromo são os elementos que mais contribuem para o risco. Adicionalmente, os teores de Chumbo se mostraram acima do valor máximo permitido nas águas de poços em 10 municípios, o que deve incrementar tais riscos. Considerando o rompimento de barragem de rejeitos de mineração de ferro como fonte de contaminação, Alumínio, Ferro e Manganês são contaminantes de interesse, devem ser monitorados e inseridos na avaliação de riscos não cancerígenos. Os riscos cancerígenos também precisam ser avaliados, principalmente pela confirmada presença de arsênio, reconhecido cancerígeno humano.

**Palavras chave:** Rompimento de barragem de mineração; Mineração de Ferro, Exposição Ambiental.

### **Abstract**

The ingestion of water from wells located less than 100m from the Paraopeba River represents a risk of non-carcinogenic effects to human health in almost 50% of the 16 municipalities studied, and from Brumadinho, the risk decreases from upstream to downstream, with an increase considerable in the municipality of Três Marias. Antimony, Arsenic and Chromium are the elements that contribute most to the risk. Additionally, in 10 municipalities, the Lead contents were above the maximum allowed value, which should increase such risks. Considering the contamination source (the iron mining tailings dam failure), the elements Aluminum, Iron and Manganese must be included in the non-carcinogenic risk assessment and the carcinogenic risks must also be

evaluated, mainly due to the Arsenic presence, a recognized human carcinogenic. The contaminants levels in water were generated by the Secretaria de Estado de Saúde de Minas Gerais, around for more than two years after the failure Dam I, owned by VALE SA, in Brumadinho. It is recommended that the detection limits of the methods are also informed, to allow improvements in the human health risk assessment under the traceability approach.

**Key words:** Iron Mining, Environmental Exposure.

## 1. Introdução

Em 2021 vivemos o marco de dois anos do rompimento da barragem de rejeitos de minério de ferro BI da mina do Córrego do Feijão, da Vale S.A, ocorrido às 12h28min25s de sexta-feira dia 25 de janeiro de 2019 e que provocou o soterramento/rompimento de mais duas barragens, a B-IV e a B-IV-A, com a liberação para o meio ambiente de cerca de 12 milhões de m<sup>3</sup> de rejeitos. Estas três barragens eram classificadas como de risco baixo e com dano potencial alto (ANM,2017). A violência deste evento causou a morte por soterramento e/ou desmembramento de 272 pessoas, incluindo duas mulheres grávidas, sendo que os corpos ou fragmentos de corpos de 8 pessoas ainda não foram encontrados. O rejeito liberado destas barragens se espalhou sobre o solo, atingiu mata nativa e de reflorestamento, e os rios, soterrando o córrego ferro-carvão e atingindo o Rio Paraopeba. Os rejeitos, ainda sobre os solos, podem continuamente atingir as águas superficiais e subterrâneas, contaminando estas águas, inclusive de poços que servem a comunidades.

As comunidades precisam ser informadas de maneira clara e de fácil entendimento sobre os riscos de estar, ao longo destes dois anos, sob potencial exposição a este material que permanece depositado sobre o solo e que pode alterar a qualidade do ar, a dinâmica da contaminação dos sedimentos dos rios e a qualidade das águas, com potenciais efeitos sobre a vida aquática e principalmente, que possam estar sendo expostas a agentes tóxicos por ingestão de águas contaminadas. Para tal, é necessário que se faça um monitoramento de maneira transparente e independente, gerando resultados com qualidade sobre parâmetros e elementos de interesse, informando a periodicidade e os locais a serem monitorados e permitindo o acompanhamento. Finalmente, os resultados deste monitoramento devem ser amplamente divulgados à população e à comunidade científica. É importante conhecer se o rompimento da barragem pode representar risco crônico por exposição ambiental à saúde humana e à biota (terrestre e aquática).

A avaliação de risco à saúde humana é uma metodologia quantitativa que utiliza modelos biológicos e estatísticos e resulta em estimativas numéricas, ou índices, que relacionam a intensidade da poluição aos riscos à saúde humana e ao ambiente (USEPA,1989). A metodologia é composta por 4 etapas: caracterização da fonte, avaliação da exposição, avaliação da toxicidade e caracterização de risco. Esta metodologia é utilizada para estruturar a dinâmica da presente pesquisa. Assim, a primeira etapa se referiu à caracterização da fonte / formulação do problema, ou seja, à caracterização dos rejeitos da mineração de ferro que se encontravam dentro da Barragem I, que se rompeu e que atualmente, encontram-se sobre os solos e córregos de uma região

rural produtiva e habitada. A partir da caracterização da fonte foi concebido o modelo conceitual (DOMINGOS e CASTILHOS, 2020), etapa chave para as fases posteriores da metodologia, por indicar os potenciais contaminantes de interesse e as principais vias de exposição humana. A via de exposição por ingestão de águas subterrâneas é uma das rotas indicadas para investigação, e é uma situação real de diversas comunidades que não contam com o abastecimento doméstico de águas tratadas pela COPASA, mas de soluções alternativas de abastecimento, por água de poços, sob responsabilidade das prefeituras.

## **2. Objetivos**

Apresentar o Índice de Risco de Efeitos não cancerígenos pelo consumo de água de poços de abastecimento alternativo localizados em até 100m ao longo do Rio Paraopeba em 16 municípios a partir de Brumadinho até Morada Nova de Minas, identificando os contaminantes que mais contribuem para estes riscos e sugerindo novas abordagens para subsidiar as discussões técnicas sobre os impactos crônicos do rompimento da Barragem I.

## **3. Material e Métodos**

A avaliação de risco à saúde humana sob abordagem de rastreamento foi realizada com base nos procedimentos descritos em USEPA (1989). Nesta abordagem são assumidas condições de exposição humana em cenário de pior caso, como forma de precaução e proteção da saúde humana, identificando-se os contaminantes de maior preocupação. O monitoramento da qualidade de águas subterrâneas gerado pela Secretaria de Estado de Saúde de Minas Gerais (2020) apresentou resultados de cerca de 4.000 amostras de águas que foram coletadas de 141 poços distantes em até 100 metros das margens do Rio Paraopeba, pertencentes a 16 municípios: Betim; Brumadinho; Esmeraldas; Florestal; Juatuba; Mário Campos; São Joaquim de Bicas; Curvelo; Felixlândia; Morada Nova de Minas; Papagaios; Paraopeba; Pompéu; Três Marias; São José da Varginha e Pará de Minas. A distância entre as cidades de Brumadinho e Morada Nova de Minas é de cerca de 290 Km. As coletas e análises foram realizadas no período de janeiro de 2019 a novembro de 2020, abrangendo dois anos a partir da data do rompimento da Barragem I. A ingestão de água foi a única via de exposição considerada e foram utilizados os valores máximos encontrados para os contaminantes analisados. O cálculo da dose diária de contaminantes resulta da concentração do contaminante na água e da quantidade de água ingerida por dia, por peso corporal, ( $D=C*Co/P$ ), onde: C: concentração do elemento em água; Co: consumo diário de água (2 L); P: peso corporal (70 kg para adultos).

Para a avaliação de risco de efeitos não cancerígenos, calcula-se o Quociente (QP) de Perigo, que é a razão entre a dose diária e as respectivas doses de referência RfD de cada contaminante, obtidas junto ao Integrated Risk Information System (IRIS, USEPA 2014). A dose de referência oral (RfD; (mg/kg) /dia) é uma estimativa de exposição diária da população humana (incluindo subgrupos sensíveis) que provavelmente não apresentará um risco apreciável de efeitos deletérios durante a vida em função daquela específica exposição. Para os cálculos

foram considerados os teores de Antimônio (Sb), Arsênio (As), Bário (Ba), Cádmiio (Cd), Cobre (Cu), Cromo (Cr), Mercúrio (Hg), Níquel (Ni), Selênio (Se) em águas subterrâneas. Estes elementos foram selecionados porque são os únicos disponíveis no monitoramento que também possuem RfD oral derivado. Para o Cr foi utilizado o RFD do Cr (VI), porque é o mais tóxico, caracterizando assim o pior cenário de exposição, adequado para o nível de rastreamento. Não há RfD disponível para Pb, que recebeu, aqui considerações qualitativas em função de sua importante toxicidade e da disponibilidade de dados no monitoramento.

Quando o valor do QP for maior do que a unidade, é caracterizado perigo de ocorrência de efeitos não cancerígenos por exposição ambiental ao contaminante considerado. Os resultados de QP foram publicados em Domingos, 2021.

O Índice de Perigo (IP) integra a exposição ambiental simultânea a diversos contaminantes e é obtido pelo somatório dos valores de QP. Quando o IP excede a unidade, é caracterizado perigo à saúde humana, decorrente dos efeitos aditivos de exposição aos diversos agentes tóxicos considerados.

#### 4. Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta o IP calculados a partir da metodologia de avaliação de riscos que integrou os resultados publicados sobre os contaminantes considerados (Sb, As, Ba, Cd, Cr, Hg, Ni e Se) e condições de exposição humana. Os valores de QP foram publicados anteriormente em Domingos, 2021 e foram aqui integrados.

Os resultados mostram que dos 16 municípios que foram avaliados ao longo de dois anos, sete (7) apresentaram a ocorrência de coeficientes de perigo acima da unidade, o que significa risco à saúde humana por ingestão de águas de poços localizados a menos de 100m do Rio Paraopeba. Adicionalmente, em 11 municípios, as águas de poços mostraram teores de chumbo, e em 10, os teores estavam acima do valor máximo permitido (VMP) determinado pelo Ministério da Saúde, 2017, o que deve ser considerado um dado importante para incremento dos riscos à saúde humana. Entretanto, o Pb não consta na avaliação de risco porque os estudos mostram alta variabilidade de respostas tóxicas em função de diferentes níveis de exposição na população humana, o que não permite derivar RfD (USEPA,1989). Por esta razão, a avaliação da exposição a Pb deve levar em consideração as condições locais, os sinais e sintomas e níveis Pb em sangue e em urina da população.

Tabela 1 Índice de Perigo de ingestão de águas subterrâneas em diferentes municípios ao longo do Rio Paraopeba.

Município	Bumadinho	Campos Mário Rinas	Joaquim de São	Belim	Juatuba	Esmeraldas	Florestal	Para de Minas	São José da Varginha	Paraopeba	Papagaios	Curvelo	Pompéu	Felixlândia	Tês Marias	Nova de Minas	Morada
IP	3,1	2,7	0,8	0,6	0,8	1,5	0,4	2	2,1	1,1	0,65	0,61	0,23	0,92	5,2	0,78	



A Tabela 2 mostra que o Antimônio, o Arsênio e o Cromo são os elementos que mais contribuem para o índice de perigo acima da unidade. É interessante notar que a distribuição do nível de risco a partir de Brumadinho decresce de montante para a jusante, com um aumento considerável no município de Três Marias, a 307,9 Km de Brumadinho. Outros elementos devem ser inseridos na avaliação de risco, como por exemplo, Al, e Mn, que são elementos indicados como importantes pela caracterização da fonte (rompimento de barragem de mineração de ferro) (DOMINGOS e CASTILHOS, 2019), sobretudo o Mn, por ser neurotóxico (USEPA, 1995). Resultados de concentração destes elementos não estão disponíveis no Boletim da Secretaria de Saúde do Estado de MG.

Tabela 2 Contribuição percentual dos diferentes contaminantes para o Índice de Perigo acima da unidade, em cada município.

Elementos	Brumadinho	Mário Campos	Esmeraldas	Pará de Minas	São José da Varginha	Paraopeba	Três Marias
Sb	22,6	81,1	13,9	7,1	10,3	38,3	53,4
As	33,1	14	12,3	66,2	27,6	51,1	45,6
Ba	3,5	0,8	6,2	7,4	6,4	2	0,3
Cd	-	-	7,4	5,7	8,3	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	-	-	-
Cr	36,2	3,5	55,5	9,5	45,9	8,5	-
Hg	0,2	-	0	0	0,1	-	-
Ni	2,1	-	4,6	3,5	1,4	-	0,3
Se	2,4	0,6	-	0,6	-	-	0,4
IP	3,1	2,7	1,5	2	2,1	1,1	5,2

Para melhorias na avaliação de risco à saúde humana, é importante também que possa ser calculado teores médios ou de 95% da distribuição e para tanto, é necessário que sejam disponibilizados os valores de limite de detecção dos métodos analíticos utilizados. Porém, atualmente, esta informação não está disponibilizada no Boletim da Secretaria de Saúde de Minas Gerais (2020). Entretanto, conforme informado no próprio boletim, o laboratório contratado segue a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017, tendo, portanto, obrigatoriamente, determinado esse valor quando validou o método.

## 5. Conclusão e Recomendações

A ingestão de águas de poços localizados a menos de 100m do Rio Paraopeba representa risco de efeitos não cancerígenos à saúde humana em 7 dos 16 municípios estudados, sendo que tais riscos devem ser incrementados pela presença também de Pb nas águas. A partir de Brumadinho o risco decresce de montante para a jusante, com um aumento considerável em Três Marias. Sb, As e Cr são os elementos que mais contribuem para os riscos estimados, mas recomenda-se que Al e Mn sejam monitorados e inseridos na

avaliação de risco não cancerígenos e que os riscos cancerígenos sejam também avaliados, especialmente devido à presença de As em águas, reconhecido agente cancerígeno humano. Finalmente, recomenda-se que os valores de limite de detecção sejam incorporados ao Boletim da Secretaria de Saúde para permitir melhorias na avaliação de risco à saúde humana por exposição ambiental a contaminantes, e assim cumprir com o objetivo de facilitar o entendimento das populações sobre os impactos do rompimento da Barragem I.

## 6. Agradecimentos

A autora agradece ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela infraestrutura, ao Programa Institucional de Bolsa de Capacitação Institucional – PCI/CNPq pela concessão da bolsa, à supervisora Dra. Zuleica Carmen Castilhos e a todas e todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

## 7. Referências Bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 17025:2017 – **Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração**. Rio de Janeiro: ABNT 2017, 38p.

ANM, Agência Nacional de Mineração. **CADASTRO NACIONAL DE BARRAGENS\_2016\_FINAL 06-01-2017**. Disponível em: <[http://www.anm.gov.br/assuntos/barragens/arquivos-barragens/CADASTRO%20NACIONAL%20DE%20BARRAGENS\\_2016%20\\_FINAL%2006-01-2017.pdf/view](http://www.anm.gov.br/assuntos/barragens/arquivos-barragens/CADASTRO%20NACIONAL%20DE%20BARRAGENS_2016%20_FINAL%2006-01-2017.pdf/view)> Acesso em: 23 set 2019.

DOMINGOS, L. M. B.; CASTILHOS, Z. C. **Avaliação de riscos à saúde humana e ecológicos por rompimento da Barragem I da Vale em Brumadinho - MG** In: Jornada do Programa de Capacitação Interna do CETEM, 8. Rio de Janeiro, Anais. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2019.

DOMINGOS, L. M. B.; CASTILHOS, Z. C. **Avaliação de riscos à saúde humana e ecológicos por rompimento da Barragem I da Vale em Brumadinho - MG** In: Jornada do Programa de Capacitação Interna do CETEM, 8. Rio de Janeiro, Anais. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2020.

DOMINGOS, L. M. B. **Avaliação de riscos à saúde humana e ecológicos por rompimento da Barragem I da Vale em Brumadinho-MG**: Rio de Janeiro/CNPQ, 2021 (Relatório de atividades - RRB00310021).

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5/2017** disponível em <[https://bvsmis.saude.gov.br/bvsmis/saudelegis/gm/2017/prc0005\\_03\\_10\\_2017.html#ANEXOXX](https://bvsmis.saude.gov.br/bvsmis/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html#ANEXOXX) > acessado em maio 2021.

SECRETARIA DE ESTADO DE SAÚDE DE MINAS GERAIS, **Qualidade da água para consumo humano em soluções alternativas de abastecimento em municípios atingidos pelo desastre da Vale S.A. em Brumadinho, Minas Gerais** (2019 – 2020), Boletim informativo. 2021 disponível em <[https://saude.mg.gov.br/images/Boletim\\_Brumadinho.pdf](https://saude.mg.gov.br/images/Boletim_Brumadinho.pdf)> acessado em 10/06/2021.

USEPA. **Manganese**, 1995. Disponível em <[https://iris.epa.gov/static/pdfs/0373\\_summary.pdf](https://iris.epa.gov/static/pdfs/0373_summary.pdf)> Acessado em junho 2021.

USEPA – United States Environmental Protection Agency. 2014. **Integrated Risk Information System**. Disponível em: <http://www.epa.gov.br/iris>. Acessado em junho 2021.

USEPA; United States Environmental Protection Agency. **Risk Assessment Guidance for Superfund**, 1989. V.I: Human Health Evaluation Manual.

# **Simulação molecular de aminas em sistemas de flotação reversa de minério de ferro**

## **Molecular Simulation of Amines in iron ore reverse flotation systems**

**Lucas Andrade Silva**  
Bolsista PCI, Eng. Químico.

**Julio Cesar Guedes Correia**  
Supervisor, Químico Industrial, D. Sc.

### **Resumo**

Eteraminas são os principais coletores usados na flotação reversa de minério de ferro. A presença do grupo éter as difere das previamente utilizadas aminas graxas e essa diferença se reflete em diversas propriedades físico-químicas. Utilizando DFT e Dinâmica Molecular, foram evidenciadas tais características na solvatação e adsorção diferencial dessas aminas. O grupo éter melhora a solvatação do coletor por sua carga parcial negativa. A adsorção de ambas não difere muito frente quartzo e hematita, com a força motriz eletrostática dominante e virtualmente igual em ambas. As camadas de adsorção possuem estruturas muito parecidas, porém a presença do grupo éter traz tanto efeitos de repulsão éter-éter quanto ligações de hidrogênio éter-amina. Tais fundamentos agregam ao atual estado da arte bem como ao desenvolvimento de futuras tecnologias com as mesmas vantagens, mas sem as desvantagens.

**Palavras chave:** Modelagem Molecular; Aminas; Flotação; Forças Intermoleculares; Camadas de Adsorção.

### **Abstract**

Etheramines are the main collectors used in the reverse flotation of iron ore. The presence of the ether group differs from previously used fatty amines and this difference is reflected in several physicochemical properties. Using DFT and Molecular Dynamics, such characteristics were evidenced in the solvation and differential adsorption of these amines. The ether group improves collector solvation due to its partial negative charge. The adsorption of both does not differ much towards quartz and hematite, with the dominant electrostatic driving force being virtually equal in both. Adsorption layers have very similar structures, but the presence of the ether group brings both ether-ether repulsion effects and ether-amine hydrogen bonds. Such fundamentals add to the current state of the art as well as the development of future technologies with the same advantages, but without the disadvantages.

**Key words:** Molecular Modeling; Amines; Flotation; Intermolecular Forces; Adsorption Layers.

## 1. Introdução

As eteraminas são os mais utilizados coletores de silicatos na flotação reversa de minério de ferro. Sua adoção como substitutas das aminas graxas foi motivada principalmente por questões de solubilidade e seletividade, atribuídas ao grupo éter que as diferencia de suas antecessoras (ARAUJO; VIANA; PERES, 2005). Apesar disso, questões fundamentais podem ser aprofundadas, visando a melhoria de processos e reagentes.

Em um estudo anterior (SILVA; CORREIA, 2020a), foi identificado por meio de cálculos DFT que os grupos éter de eteraminas apresentam certa repulsão quando vizinhos, enquanto amina-amina ou amina-éter se atraem. Tal característica pode afetar a organização das camadas de adsorção sobre as superfícies minerais, adicionando forças intermoleculares favoráveis ou desfavoráveis, além das de van der Waals que atraem as caudas apolares.

Nos últimos tempos, o uso de modelagem molecular para explorar a natureza físico-química de sistemas de flotação em escala atômica cresceu substancialmente (SILVA et al., 2021b). Abordagens baseadas na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), a técnica de química quântica computacional mais popular das últimas décadas, e em Dinâmica Molecular (DM), técnica muito popular na qual se simula o comportamento dinâmico de sistemas de milhares de átomos, tem mostrado seu valor para o setor mineral. Essas abordagens permitem, entre outras coisas, o estudo de geometrias moleculares, energias de interação e distribuição de carga. Assim, elas são muito adequadas para temas como o abordado neste estudo, que dá sequência ao anterior.

## 2. Objetivos

Caracterizar de forma fundamental bem como investigar a natureza da solubilidade, adsorção e organização em camadas em quartzo e hematita das eteraminas comparadas a aminas graxas utilizando modelagem molecular.

## 3. Material e Métodos

### 3.1. Modelagem dos sistemas

Utilizaram-se a hexadecanamina,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ , e a laurixamina,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ , em formas neutra e protonada, como modelos de estudo. Ambas apresentam mesmo número de átomos pesados em sua cadeia, a única diferença sendo a troca de  $\text{CH}_2$  para O. Assim, foi analisado unicamente o efeito do grupo éter.

### 3.2. Cálculos DFT

Cálculos DFT foram realizados usando o software GAMESS. Foram realizados cálculos de energia livre de solvatação ( $\Delta G_{\text{solv}}$ ) utilizando o método B3LYP-D3(BJ)/6-311++G(2d,p) e o solvente implícito SMD (*Solvation Model based on Density*) para o meio aquoso, que usa duas contribuições para a solvatação, eletrostática e CDS (cavidade, dispersão e estrutura do meio):

$$\Delta G_{\text{solv}} = \Delta U + \Delta E_{\text{eletrostática}} + \Delta E_{\text{CDS}} \quad (1)$$

Onde  $U$  é a energia interna,  $E_{\text{eletrostática}}$  é a componente eletrostática e  $E_{\text{CDS}}$  é a componente CDS. Foram realizadas também simulações de DM para avaliar a estrutura de solvatação. Cada amina, em forma neutra e protonada, foi diluída em 1000 moléculas de água. Mais detalhes dessas simulações são explicados a frente.

### 3.3. Simulações de Dinâmica Molecular

Foram realizadas simulações de DM para o estudo das camadas de adsorção em condições próximas a pH 10 como é costume nesses sistemas de flotação. Os sistemas contendo a superfície mineral, 8 moléculas e 8 cátions de reagente (especiaçãoção 50%, pH  $\sim$  pKa), contra-íons e água foram montados utilizando o software GEMS-Pack (SILVA; CORREIA, 2020b). As simulações de DM foram realizadas com o software LAMMPS, utilizando os campos de força SPC para água, CVFF para os coletores e CLAYFF para os minerais e contra-íons (CYGAN; LIANG; KALINICHEV, 2004). Cada simulação foi composta de 4 etapas de minimização de energia, seguidas por uma termalização de 2000 ps, uma equilibrção de 2000 ps e, por fim, uma etapa final de produção de 2000 ps. O passo de integração foi de 0,002 ps (2 fs), no ensemble NVT (número de partículas, volume e temperatura constantes), a  $T=298$  K. As simulações de DM de adsorção foram analisadas quanto as energias de interação coletor-mineral ( $E_{\text{CM}}$ ) e coletor-coletor ( $E_{\text{CC}}$ ), perfis de concentração 2D e seus desvios padrão como métrica de heterogeneidade (STDh), perfis de concentração perpendicular à superfície ( $\rho(z)$ ), e ligações de hidrogênio (HBs).

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Solvatação

A Tabela 1 resume os resultados dos cálculos DFT e das energias de interação obtidas por MD. Os valores de  $\Delta G_{\text{solv}}$  e de  $E_{\text{(soluto-solvente)}}$  corroboram com a maior solubilidade da eteramina frente a amina graxa. Nota-se a diferença de aproximadamente 3 kcal/mol em  $\Delta G_{\text{solv}}$  quando comparadas as duas aminas, tanto neutras como protonadas, evidenciando que é de fato a parcela advinda de sua única diferença, o grupo éter. Nota-se que a principal componente responsável pela diferença de  $\Delta G_{\text{solv}}$  é a eletrostática, que advém da interação do grupo polar éter (aproximadamente 4 kcal/mol). Tal fato é também visualizado nos mapas de potencial eletrostático, com uma região negativa (azul) a mais sobre o grupo éter. Os valores de energia de interação obtidos de DM mostram também como o grupo éter contribui para a interação com o solvente com a mesma ordem de grandeza que a cabeça polar neutra.

Quanto a estrutura de solvatação, a Figura 1 mostra Funções de distribuição radial ( $g(r)$ ) e espacial (SDF), que são medidas da concentração relativa do solvente em função da distância radial ( $r$ ) em torno do soluto. As curvas referentes à interação da cabeça polar com a água são quase indistinguíveis quando se compara amina graxa e eteramina. É bastante claro também o efeito da protonação, que leva a uma estruturação muito maior do solvente, comparável aquela da própria água pura, evidenciada pelos picos mais altos (Fig. 1 (b) e (d)). As SDFs deixam bastante clara a diferença da estruturação da água. As curvas amarelas mostram as  $g(r)$  do

oxigênio da eteramina e do carbono equivalente na amina graxa. É notável a diferença, com a presença de um pico bastante próximo (a mesma distância de aproximadamente 1,9 Å do pico H-Ow do amônio) para o éter e de uma curva sem interação para o carbono. Esse pico do éter diminui na protonação, em virtude da reorganização do solvente nas vizinhanças da cabeça protonada, também mostrado pela energia de interação na Tabela 1. No fim, o resultado líquido ainda é de maior solvatação da eteramina do que da amina graxa.

Tabela 1. Resultados DFT e de energias de interação (E) de DM. Energias em unidades de kcal/mol.

Propriedade		Eteramina (0)	Eteramônio (+)	Amina graxa (0)	Amônio graxo (+)
Mapa de Potencial Eletrostático (Azul – Negativo; Vermelho – Positivo; Verde - Apolar)					
DFT	Momento Dipolar do Soluto (D)	3.033	45.089	1.851	47.117
	$\Delta U$	1.51	3.7	0.73	3.22
	$\Delta E_{\text{eletrostática}}$	-10.2	-74.26	-6.35	-70.69
	$\Delta E_{\text{CDS}}$	5.33	7.29	5.26	7.18
	$\Delta G_{\text{solv}}$	-3.37	-63.28	-0.35	-60.29
	$\Delta G_{\text{solv}}$ (1 Atm Standard State)	-1.47	-61.38	1.54	-58.40
MD	$E_{\text{(soluto - solvente)}}$	$-37.76 \pm 2$	$-115.71 \pm 15$	$-33.35 \pm 2$	$-103.67 \pm 21$
	$E_{\text{(cabeça polar - solvente)}}$	$-6.78 \pm 1$	$-56.72 \pm 9$	$-6.62 \pm 1$	$-51.41 \pm 14$
	$E_{\text{(grupo éter - solvente)}}$	$-8.73 \pm 2$	$6.32 \pm 5$	-	-

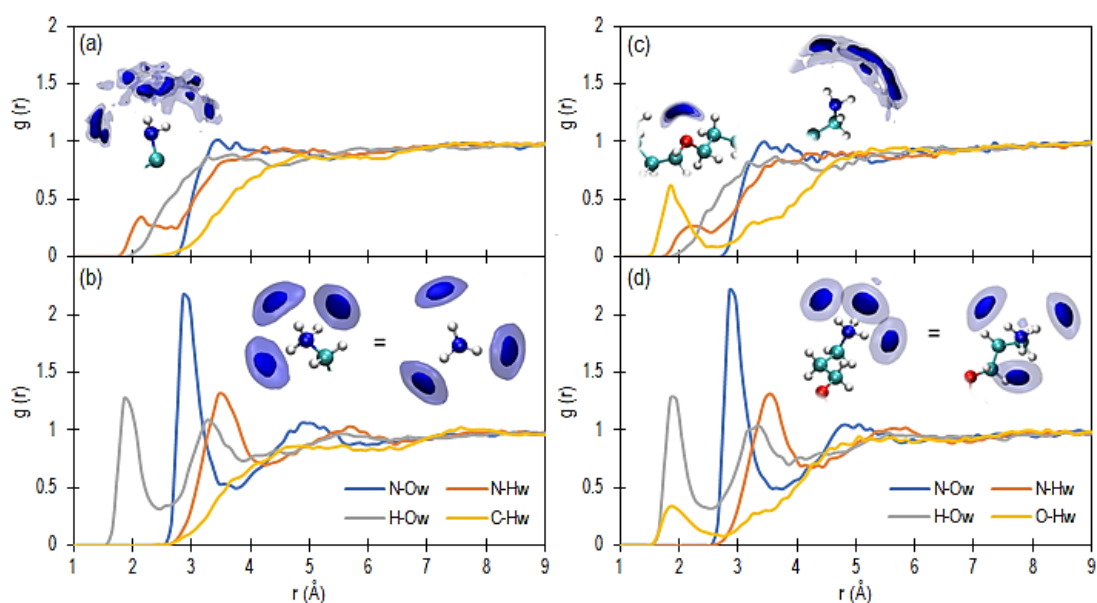


Figura 1. Funções de distribuição radial,  $g(r)$ , e espacial para: (a) amina graxa neutra; (b) amina graxa protonada; (c) eteramina neutra; (d) eteramina protonada. As legendas: N – nitrogênio da amina, H – hidrogênio polar da amina, O – oxigênio do éter, C – carbono da amina graxa análogo ao O do éter, Ow – oxigênio da água, Hw – hidrogênio da água.

## 4.2. Adsorção

A Figura 2 resume os resultados. Os perfis de concentração 2D revelaram que a organização geral das camadas não diferiu muito. Valores de STDh obtidos foram muito próximos. Já os perfis de  $\rho(z)$  revelaram que as camadas de eteramina são mais compactas que de amina graxa, e as camadas de ambas são mais compactas em quartzo do que em hematita. As formas catiônicas se concentraram fortemente na superfície mineral, como esperado, com pouca dispersão, mas com uma pequena inversão, principalmente na hematita, enquanto as formas neutras assumiram distribuições mais dispersas, com parte das moléculas formando uma camada secundária acima do plano da superfície e uma outra camada mais difusa e invertida, apontando para a solução. A forma catiônica mostrou se estruturar em duas camadas sobre a hematita, enquanto em apenas uma sobre o quartzo. Os picos de N de amina neutra e O de éter mostram sobreposição que levaram a pensar em ligações de hidrogênio, que foram observadas. Os sistemas com eteramina apresentaram um valor médio de HBs aproximadamente 8 vezes maior que os sistemas com amina graxa, revelando a contribuição do grupo éter nesse quesito.

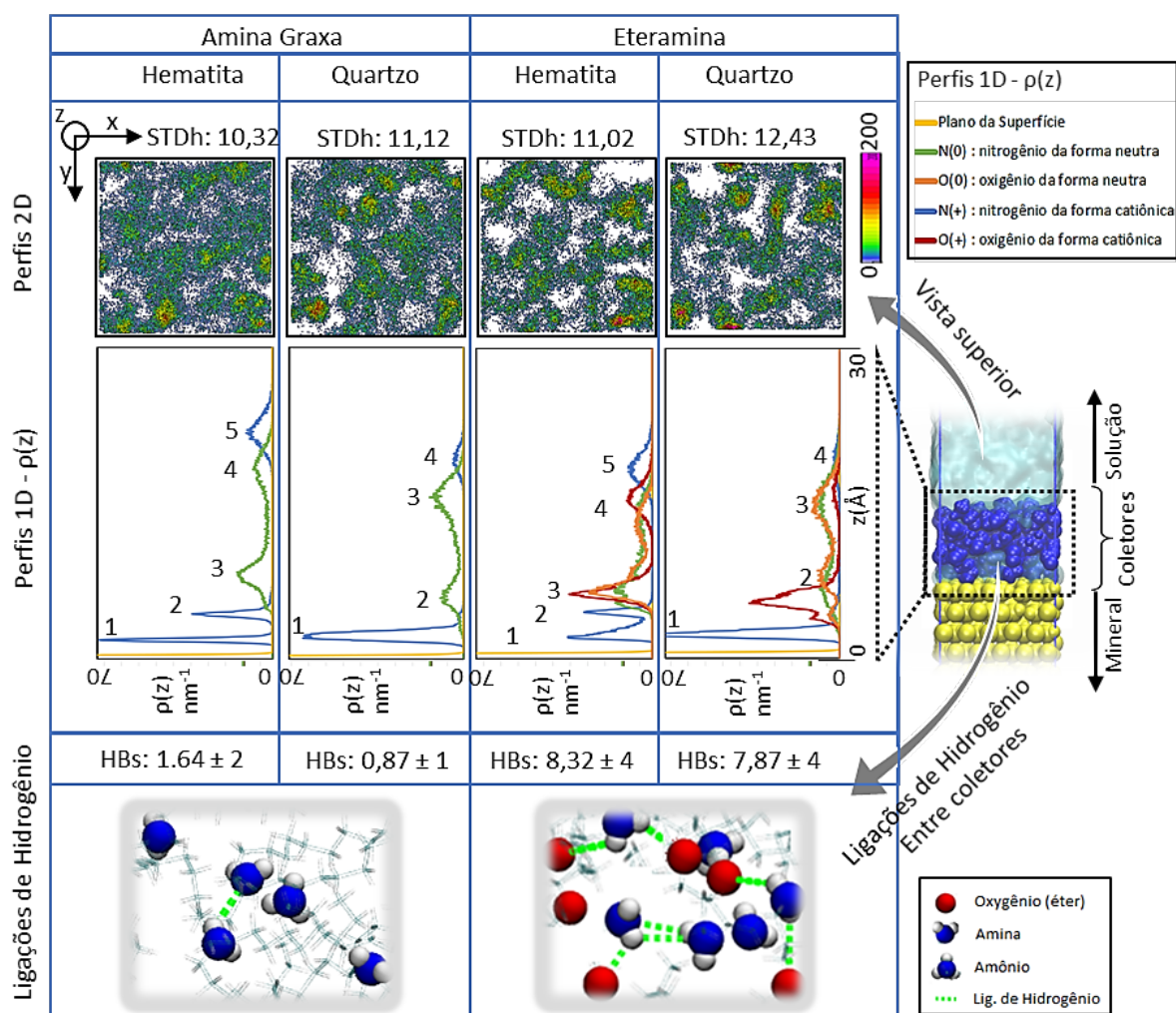


Figura 2. Resultados das simulações de adsorção. Os números nas figuras de  $\rho(z)$  indicam a posição das subcamadas.



As energias de interação (Tabela 2) mostraram que o comportamento frente o sistema hematita-quartzo é quase indistinguível entre as duas aminas, com valores de  $E_{CM}$  virtualmente iguais e mais favoráveis para o quartzo em cerca de 50%. Tal resultado é esperado, visto que a força eletrostática do grupo amônio não difere entre as duas e a carga da superfície do quartzo é cerca de 50% mais negativa, baseada em dados de potencial zeta. Tal diferença também vai de encontro a resultados de flotação com eteramina sem depressor, em que se obteve cerca de 100% de flotação de quartzo e cerca de 70% de flotação de hematita (SILVA et al., 2021a). Quanto a interação entre coletores, os valores de  $E_{CC}$  são positivos e altos, dominados pela repulsão eletrostática dos cátions amônio. Porém, os valores para os sistemas de eteramina são ligeiramente maiores, o que poderia ser causado por repulsões éter-éter.

Tabela 2. Energias de interação das simulações de DM.

Kcal/mol·nm <sup>2</sup>	Hematita - Amina graxa	Quartzo - Amina graxa	Hematita - Eteramina	Quartzo - Eteramina
$E_{CC}$	635,70 ± 6	646,97 ± 4	665,81 ± 5	655,04 ± 12
$E_{CM}$	-726,30 ± 7	-1075,18 ± 4	-733,01 ± 5	-1086,84 ± 12

Parece haver um balanço entre repulsão e atração para a organização das camadas de eteramina, sendo no mínimo equivalente à da amina graxa, ou até superior. A principal causa relacionada a estruturação das eteraminas é a presença das ligações de hidrogênio éter-amina nas subcamadas 2 e 3, acima do plano da superfície.

## 5. Conclusões

Os resultados mostraram a influência do grupo éter e do estado de protonação na solubilidade do coletor. Quanto a adsorção, a natureza eletrostática do processo limita a seletividade, mas mesmo assim há um favorecimento para o quartzo pois sua carga superficial é mais negativa que a da hematita. Quanto as camadas de adsorção, foi possível caracterizar suas microestruturas e ver o efeito que o grupo éter causa, tanto a repulsão éter-éter quanto a atração éter-amina por ligações de hidrogênio num plano secundário acima da superfície.

## 6. Agradecimentos

Ao MCTI e CNPQ pela bolsa de pesquisa, aos colegas do LABMOL, e ao CETEM pela infraestrutura.

## 7. Referências Bibliográficas

ARAUJO, A. C.; VIANA, P. R. M.; PERES, A. E. C. Reagents in iron ores flotation. **Minerals Engineering**, v. 18, n. 2 SPEC. ISS., p. 219–224, 2005.

CYGAN, R. T.; LIANG, J.-J.; KALINICHEV, A. G. Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 4, p. 1255–1266, 2004.

SILVA, K. et al. New perspectives in iron ore flotation: Use of collector reagents without depressants in reverse cationic flotation of quartz. **Minerals Engineering**, v. 170, n. August 2020, p. 107004, ago. 2021a.

SILVA, L. et al. Historical perspective and bibliometric analysis of molecular modeling applied in mineral flotation systems. **Minerals Engineering**, v. 170, p. 107062, ago. 2021b.

SILVA, L. A.; CORREIA, J. C. G. Modelagem Molecular como ferramenta na elucidação de fenômenos de superfície na flotação de quartzo. In: IX JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO INSTITUCIONAL – PCI/CETEM, 2020, Rio de Janeiro. **Anais...**Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2020a

SILVA, L. A.; CORREIA, J. C. G. GEMS-Pack: A Graphical User Interface for the Packmol Program. **Journal of Chemical Information and Modeling**, v. 60, n. 2, p. 439–443, 24 fev. 2020b.

# **Aplicação de resíduos de ardósias como fertilizantes naturais**

## **Application of slate residues as natural fertilizers**

**Maiccon Martins Barros**

Bolsista PCI, Eng. Civil, M.Sc.

**Roberto Carlos da Conceição Ribeiro**

Supervisor, Eng. Químico, D. Sc.

### **Resumo**

A grande maioria dos solos tropicais brasileiros são latossolos, que mesmo dotados de boas características físicas, apresentam, em forma quase generalizada, características químicas inadequadas, tais como elevada acidez, altos teores de alumínio trocável e deficiência de nutrientes, especialmente de cálcio, de potássio, de magnésio e de fósforo. Solos dessa natureza, uma vez corrigidos quimicamente, apresentam grande potencial agrícola, possibilitando melhorias na nutrição da planta, resultando em boas produtividades. Dessa forma, vários produtos e métodos são utilizados com intuito de reposição de nutrientes como, por exemplo, o uso de rochas na agricultura, principalmente as rochas básicas e ultrabásicas, que, além de corrigir a acidez do solo, contribui com a reposição dos nutrientes. Esta técnica é denominada de rochagem (*rocks for crops*), ou remineralização do solo, resume-se na adição do pó de rocha ao solo que, pelo intemperismo químico, no qual a água possui ação solvente, decompõe o pó de rocha lentamente, desse modo os nutrientes são liberados gradualmente. Nesse contexto, aparece o setor de rochas ornamentais podendo ser uma fonte de fertilizantes naturais e corretivos de solos.

**Palavras chave:** Solos, rochagem, resíduo, ardósia, fertilizante natural.

### **Abstract**

The vast majority of Brazilian tropical soils are latosols, which, even with good physical characteristics, have, in an almost generalized form, inadequate chemical characteristics, such as high acidity, high levels of exchangeable aluminum and nutrient deficiency, especially calcium, potassium, magnesium and phosphorus. Soils of this nature, once chemically corrected, have great agricultural potential, enabling improvements in plant nutrition, resulting in good yields. Thus, several products and methods are used in order to replace nutrients, for example, the use of rocks in agriculture, especially basic and ultrabasic rocks, which, in addition to correcting soil acidity, contribute to nutrient replacement. This technique is called rocks for crops, or soil remineralization, it is summed up in the addition of rock dust to the soil which, by chemical weathering, in which water has a solvent action, decomposes the rock dust slowly, from this so the nutrients are released gradually. In this context, the sector of ornamental rocks, and can be a source of natural fertilizers and soil correctives.

**Key words:** Soils, rocks for crops, residue, slate, natural fertilizer.

## 1. Introdução

### 1.1. Alternativas aos fertilizantes químicos

A importância das práticas sustentáveis na agricultura moderna e a agricultura orgânica estão rapidamente ganhando importância entre os países desenvolvidos e em desenvolvimento (AQUINO et al, 2020). A necessidade de alternativas aos fertilizantes químicos a cada dia se torna mais essencial. Encontrar opções locais para fertilizantes químicos não é apenas importante para países como o Brasil, onde a agricultura é uma parte significativa da economia do país e é altamente dependente dos fertilizantes químicos importados (até 73% do consumo é importado - ANDA, 2019), mas também para qualquer país que busque uma agricultura sustentável. O uso adequado de fertilizantes se tornou uma ferramenta indispensável na luta mundial de combate à fome e subnutrição.

### 1.2. KCl (Cloreto de potássio)

A utilização de potássio na agricultura ocorre por meio da adição de macronutriente primário, geralmente em forma de sal – KCl, a partir de minerais como silvinita (KCl.NaCl) e carnalita (KMgCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O). Devido à alta solubilidade dos sais, estes são largamente aplicados na agricultura; entretanto, a solubilidade que facilita a sua assimilação pelas plantas também causa grandes perdas por lixiviação (TEIXEIRA et al., 2010).

O potássio tem funções importantes na fertilização de cultivares, que atinge desde a melhoria na quantidade e qualidade da proteína das plantas, diminuição da incidência de doenças e estimulação do processo curativo e redução do estresse abiótico causado pelo frio. Entretanto, para algumas culturas sensíveis a cloreto, o uso do sal KCl não é recomendado, devendo ser aplicado por meio de outras fontes minerais (TEIXEIRA et al., 2010).

### 1.3. Rochagem e Calagem

Nesse contexto, a rochagem, 'remineralização' ou 'pó de rocha' ("*rock for crops*") são termos utilizados para designar uma técnica de fertilização natural capaz de contribuir para recompor os nutrientes necessários à produção e associada à qualidade, em solos empobrecidos pelo intemperismo/lixiviação ou pelo uso inadequado e intensivo. É um processo alternativo ou complementar de fertilização, que consiste na adição de pó de rocha ('petrofertilizante') para aumentar a fertilidade dos solos, sem afetar o equilíbrio do meio ambiente. A rochagem pode contribuir para a redução do consumo de fertilizantes industriais que exigem grande quantidade de energia para sua fabricação e ser um agente dinamizador de produtividade e qualidade. Já a calagem, é um termo relacionado com o processo de correção da acidez do solo por meio da aplicação de materiais como pós de mármore e calcário, capazes de liberar cálcio e magnésio ao solo e conferir a correção do pH do mesmo (Barros; Ribeiro, 2020).

De acordo com o biólogo Bernardo Knapik “O pó de rocha não agride o meio ambiente porque não se dissolve rapidamente. Ele é trabalhado pelos micro-organismos e pelas raízes e, assim, o solo se regenera. Já o adubo sintético é solúvel, a planta aproveita o que pode, e o que ela não absorve pode causar problemas ambientais”, compara (EPAGRI, 2009).

#### **1.4. Ardósia e resíduo de ardósia**

Binda (2020) definiu ardósias como uma rocha metamórfica que se assemelha à argila e é composta por materiais extremamente finos como: muscovita, mica, quartzo, óxido de titânio, clorita, entre outros, possui densidade de aproximadamente 2,7 g / cm<sup>3</sup>.

O Brasil é detentor de grande parte das reservas mundiais de ardósia (MANSUR et al., 2000). A região sudeste do Brasil detém a liderança nacional na área de rochas ornamentais e de revestimento, correspondendo a 75% da produção (FEAM, 2014). Quanto à produção de ardósia, mais especificamente, Minas Gerais e Santa Catarina são os principais produtores, sendo Minas Gerais responsável por aproximadamente 90% da produção nacional (CARRUSCA, 2001).

Em Ituporanga, no Vale do Itajaí, o pó de ardósia é usado na produção de cebola. “Usamos esse material associado à adubação verde e percebemos que o teor de potássio subiu rapidamente. Além disso, a acidez do solo diminuiu”, conta o agrônomo Hernandes Werner, pesquisador da Estação Experimental de Ituporanga (EPAGRI, 2009).

## **2. Objetivos**

O objetivo desse trabalho foi verificar a possibilidade de utilização de resíduos gerados no beneficiamento de ardósias como fertilizantes naturais de potássio.

## **3. Material e Métodos**

### **3.1. Materiais**

O Solo é oriundo do município de Areal localizado no estado do Rio de Janeiro. O resíduo de ardósia grossa do município de Trombudo Central no estado de Santa Catarina. A Solução Nutritiva foi cedida pela Embrapa Solos, Jardim Botânico - Rio de Janeiro, assim como o calcário dolomítico.

### **3.2. Métodos**

#### **3.2.1. Determinação de potássio disponível no solo**

Os métodos de análise de amostras de terra para fins de fertilidade adotados nos laboratórios do Estado do Rio de Janeiro são detalhados no Manual de Métodos de Análises de Solos (EMBRAPA, 1997). Para determinação

de potássio disponível no solo foi realizada a análise através do fotômetro de chama no Laboratório de Análises de Solos e Plantas (LASP) na Embrapa Solos.

### 3.2.2. pH

A determinação do pH foi realizada em suspensão terra-água, na proporção de 1:2,5. Após o preparo da suspensão, foi feita a agitação, seguida de repouso, por período de 1 hora. No momento da leitura em potenciômetro, fez-se nova agitação.

### 3.2.3. Correção do solo

A quantidade de calcário a ser aplicada é sempre relacionada com o volume de solo, e não apenas com a superfície. Para calcular a necessidade de calagem a ser usada por cova, foi calculado o volume de solo a ser corrigido e usado a quantidade equivalente do calcário dolomítico. A necessidade de calagem expressa em t ha<sup>-1</sup> foi transformada em grama por litro de solo, bastando multiplicar o número referente à necessidade de calagem por 0,5.

### 3.2.4. Avaliação da eficiência agronômica do fertilizante em vasos

Os experimentos serão conduzidos em casa-de-vegetação. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com quatro repetições, sendo duas fontes variáveis no estudo (KCL e resíduo de ardósia), quatro doses de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (50, 100, 150 e 200 % da dose recomendada), além da testemunha absoluta perfazendo um total de 9 tratamentos e 36 unidades experimentais (tabela 1). Para o cálculo das doses foi utilizado o manual de calagem e adubação do Rio de Janeiro (2013), de acordo com a análise do solo. Os solos utilizados foram coletados da camada superficial (0-20 cm).

Tabela 1. Resumo dos tratamentos com as devidas composições a serem avaliadas.

<b>Tratamentos</b>	<b>Solução Nutritiva</b>	<b>Dose 50% (mg)</b>	<b>Dose 100% (mg)</b>	<b>Dose 150% (mg)</b>	<b>Dose 200% (mg)</b>
Testemunha (T0)	Tabela 2	-	-	-	-
KCl (T1)	Tabela 2	8,3	16,6	24,9	33,2
Res. Ardósia (T2)	Tabela 2	224,1	448,2	672,3	896,4

Tabela 2. Nutrientes, concentrações requeridas, fontes e quantidades das mesmas, utilizadas para a adubação básica em experimentos em vaso (solução nutritiva).

Nutriente	Conc. (mg/Kg solo)	Fonte	Quant. Fonte/L solução
N	160	Ureia	14,22 g
P	300	Superfosfato simples	137,30 g
S	40	MgSO <sub>4</sub>	9,3 g
B	0,81	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	136,9 mg
Cu	1,33	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	133,1 mg
Fe	1,55	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	224,6 mg
Mn	3,66	MnSO <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O	80,1 mg
Mo	0,15	NaMoO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	10,3 mg
Zn	4,00	ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	529,8 mg

Obs: Aplicar 100 mL da solução em cada vaso.

As unidades experimentais utilizadas serão vasos plásticos de capacidade para 1 a 5 kg que serão preenchidas com solo e pesadas, adotando-se o peso de 1 kg para todos. O solo coletado será seco ao ar e peneirado com peneira de malha de 2 mm (nº10 ABNT) e homogeneizado. A planta indicadora explorada será o milho. O experimento será conduzido até cerca de 40 a 60 dias. Ao término, a parte aérea das plantas será coletada e encaminhada ao Laboratório de Análises de Solos e Plantas (LASP) para a determinação dos teores de P com intuito de avaliar o coeficiente de aproveitamento do adubo aplicado. Uma amostra do solo de cada vaso também será retirada quando da coleta da parte aérea. Estes procedimentos serão repetidos por mais duas vezes para se determinar o efeito residual dos fertilizantes.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Potássio disponível do solo

Após a análise foi quantificada a concentração de potássio do solo estudado em 6 ppm (6 mg/kg ou dm<sup>3</sup>).

Desde a década de 1970, no Estado do Rio de Janeiro, são realizadas reuniões entre os profissionais de instituições de ensino e os da pesquisa, visando ao aperfeiçoamento das interpretações vigentes. Essas reuniões resultaram no estabelecimento dos níveis (baixo, médio, alto e muito alto) de acordo com a quantidade de P e K do solo, que são apresentados na Tabela 3. Particularmente para a cultura da cana-de-açúcar, adotam-se, no Estado do Rio de Janeiro, valores distintos para P e K (FREIRE *et al*, 2013).

Tabela 3. Interpretação dos resultados de análises de rotina de fósforo e potássio, no Estado do Rio de Janeiro, com extrator Mehlich-1.

Nível	P (mg dm <sup>3</sup> )	K (mg dm <sup>3</sup> )
Baixo	Até 10	Até 45
Médio	11-20	46-90
Alto	21-30	91-135
Muito alto	>30	>135

Como é possível observar na tabela 3, para valores de até 45 mg/dm<sup>3</sup> de potássio (K) considera-se o solo de nível baixo. O valor do solo analisado (6 mg/dm<sup>3</sup>) foi bem inferior ao limite deste nível, podendo ser considerado um solo significativamente pobre em relação ao potássio, que é ótimo para este estudo.

#### 4.2. pH obtido

O pH obtido do solo foi de 4,90, como observado no manual de calagem e adubação do Rio de Janeiro (2013), este valor é considerado fortemente ácido, diante disso foi necessário a correção do mesmo como exposto no item 4.3.

Nas planilhas do manual de calagem e adubação do Rio de Janeiro (2013), que trazem as recomendações de calagem e adubação para várias culturas, foram consideradas informações sobre respostas das culturas à adubação, obtidas nas condições do Estado do Rio de Janeiro. Para algumas culturas, foram também consideradas indicações de outros estados, quando essas podiam ser adaptadas às condições de solo e clima do Rio de Janeiro (FREIRE *et al*, 2013).

#### 4.3. Correção do solo (calagem)

Devido ao valor de pH ácido apresentado no item anterior foi realizada a correção do solo com a adição de calcário e após o procedimento foi obtido valor de pH igual a 7,0, se enquadrando como neutro, de acordo com o manual de calagem e adubação do Rio de Janeiro (2013).

#### 4.4. Avaliação da eficiência agrônômica do fertilizante em vasos

Os últimos ajustes para início do experimento se encontram em andamento com 36 vasos com 1 kg de solo cada, todos com a incorporação da solução nutritiva (tabela 2), tendo a testemunha como T0 (apenas solução nutritiva), T1 variando as dosagens de KCL em 50,100,150 e 200%, igualmente para o resíduo de ardósia T2, observados na tabela 1.

Após os componentes serem colocados nos vasos, serão incorporadas em cada vaso dez sementes de milho híbrido, após alguns dias ocorrerá a germinação que marca o início do experimento, com o passar dos dias serão avaliadas as melhores germinações, dentre as dez, apenas duas permanecerão até o fim do procedimento, o restante será cortado pela raiz.



## 5. Conclusão

Devido à pandemia do Covid-19, pôde-se desenvolver um levantamento bibliográfico sobre o assunto proporcionando a geração do livro da STA “Fertilização e correção de solos utilizando resíduos de rochas ornamentais”. Após a retomada das atividades laboratoriais pôde-se caracterizar o solo e verificou-se que o mesmo apresentava teor de potássio de 6 mg/kg e pH de 4,9. Esse solo foi submetido à presença de calcário dolomítico para correção do pH (7,0) e também a um teor padrão de KCl para comparação com os ensaios utilizando resíduo de ardósia que se encontram em andamento com acompanhamento do crescimento de pés de milho.

## 6. Agradecimentos

Ao CETEM, CNPq e Embrapa Solos.

## 7. Referências Bibliográficas

ANDA, 2019. **Associação Nacional para Difusão de Adubos e Corretivos Agrícolas**. Disponível em: <http://anda.org.br/estatisticas/>. (Acessado em 20 de Outubro, 2020).

AQUINO, J.M. et al. **The potential of alkaline rocks from the Fortaleza volcanic province (Brazil) as natural fertilizers**. Journal of South American Earth Sciences 103 (2020) 102800.

BARROS, M. M.; RIBEIRO, R. C. C. . **Fertilização e correção de solos utilizando resíduos de rochas ornamentais**: Estado da Arte.. 1. ed. Rio de Janeiro: Série Tecnologia Ambiental, 2021. v. 1. 98p .

BINDA, F.F. et al. **Friction elements based on phenolic resin and slate powder**. Journal of Materials Research and Technology, 2020;9(3):3378-3383.

CARRUSCA, E. **Aproveitamento Industrial de Resíduos de Ardósia como Insumo Mineral na Fabricação de Cimento**. Dissertação (Mestrado em Meio Ambiente) - Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2001.

CLAESSEN, M. E. C. (Org.). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. e atual. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPq, 1997. 212 p. (EMBRAPA-CNPq. Documentos, 1).

EPAGRI. SC: **adubação com pó de rocha é barata e ecologicamente correta**. Disponível em [https://www.cetem.gov.br/agrominerais/noticias/2009/09\\_05\\_30\\_not\\_epagri.pdf](https://www.cetem.gov.br/agrominerais/noticias/2009/09_05_30_not_epagri.pdf). Acesso: 01 de Novembro, 2021.

FREIRE, L. R. Recomendações gerais. In: FREIRE, L. R. *et al.* **Manual de calagem e adubação do Estado do Rio de Janeiro**. Brasília, DF: Embrapa; Seropédica, Ed. Universidade Rural, 2013. p. 243-256.

MANSUR, H.S. et al. **Caracterização de Pó de Ardósia Proveniente de Rejeitos Quanto a Cristalinidade e Comportamento Térmico**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 14ª edição, 2000, São Paulo, São Paulo - SP.

TEIXEIRA, A.M.S. et al. **Estudo do Uso de Serpentinó como Corretivo de Solos Agrícolas**. II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste, 2010.

# **Transparência no uso da compensação financeira pela exploração mineral nos maiores municípios mineradores no Brasil**

## **Transparency in the use of financial compensation for mineral exploration in the largest mining municipalities in Brazil**

**Maria Pereira Lima Green**

Bolsista PCI, Geógrafa, M. Políticas Públicas

**Fábio Giusti**

Supervisora, Geógrafo, D. Recursos Hídricos e Meio Ambiente

### **Resumo**

Regulamentada pelas leis 7.990 de 1989, 8.001 de 1990 e 13.540 de 2017, a Compensação Financeira pela Exploração Mineral (CFEM) é pagamento feito pelas mineradoras em contrapartida à concessão da exploração dos recursos minerais dada pela União. Estas leis exigem que a União, os Estados e os Municípios devem tornar públicas as informações sobre a aplicação do recurso destinado a eles. Diante desta determinação, este artigo buscou identificar a previsão de uso da CFEM nas Leis Orçamentárias Anuais (LOAs) de 2019 e 2020 dos 30 municípios que mais recolheram em 2019. Foram propostos quatro níveis de transparência em função da disponibilidade de informações nas fontes de receita e despesa nas LOAs de cada município e observou-se que mesmo havendo uma melhora de transparência nas LOAs de 2020 em relação às LOAs de 2019, a maior parte dos municípios analisados ainda possui um baixo nível de transparência e nenhum deles alcançou todos os critérios determinados em lei no sentido de total transparência na gestão da CFEM.

**Palavras chave:** CFEM, transparência, royalties na mineração.

### **Abstract**

Regulated by laws 7,990 of 1989, 8,001 of 1990 and 13,540 of 2017, the Financial Compensation for Mineral Exploration (CFEM) is a payment made by the mining companies in exchange for the concession for the exploration of mineral resources given by the Federal Government. These laws seek that the Union, States and Municipalities must make public information about the application of the resources destined for them. Considering this determination, this article sought to identify a forecast of the use of CFEM in the Annual Budget Laws (LOAs) of 2019 and 2020 of the 30 municipalities that collected the most in 2019. Four levels of transparency were proposed depending on the availability of information on the sources of revenue and expenditure in the LOAs of each municipality and it was observed that even though there was an improvement in transparency in the LOAs of 2020 compared to the LOAs of 2019, most of the municipalities it still has a level of transparency level and none of them reached all the criteria established by law in the sense of total transparency in the management of CFEM.

**Key words:** CFEM, transparency, mining royalties.

## **1. Introdução**

A Compensação Financeira pela Exploração de Recursos Minerais (CFEM) é o pagamento feito ao Estado brasileiro em função da concessão dada para a exploração dos recursos minerais. Para os municípios em que a mineração é uma das principais atividades econômicas, a CFEM representa uma parcela significativa dos orçamentos anuais e acaba sendo uma fonte de receita fundamental para o financiamento de projetos e políticas públicas destas prefeituras. Nas cidades de Parauapebas no Pará e Conceição do Mato Dentro em Minas Gerais, por exemplo, ela representou mais de 40% da receita total em 2019. Trata-se de um recurso de grande volume, concentrado em poucos municípios e que produz um impacto significativo nos orçamentos dos principais municípios produtores de minério sendo, portanto, uma variável fundamental no planejamento das despesas anuais. Sua caracterização e classificação jurídica baseiam-se fundamentalmente no artigo 20 e no artigo 176 da Constituição de 1988 que determinam que os recursos minerais são de propriedade da União, mesmo que estejam localizados em áreas de propriedade de particulares, cabendo à própria permitir a exploração. É a partir da relação estabelecida entre o Estado, que autoriza e concede a exploração dos recursos minerais, e particulares, que solicitam essa permissão para realizar a atividade, que a CFEM é gerada e recolhida. Esta receita originária (CASTRO JÚNIOR & SILVA, 2018) foi instituída em 28 de dezembro 1989 pela Lei nº 7.990 e sofreu alterações em 1990 com lei 8.001 e em 2017 com a lei 13.540. Entre as modificações mais significativas estão a criação de novos critérios na base de cobrança da CFEM, as novas alíquotas por substância mineral, os novos critérios de repartição e a criação da Agência Nacional de Mineração (ANM), entidade que executa o recolhimento e a distribuição do recurso. Com relação à aplicação da CFEM, a legislação veda seu uso para o pagamento de quadro permanente de pessoal e para o pagamento de dívida, com exceção de dívida com a União e suas entidades, e recomenda aos municípios que, preferencialmente, 20% de cada uma das parcelas recebidas sejam destinadas à diversificação econômica, ao desenvolvimento mineral sustentável e ao desenvolvimento científico tecnológico. Junto a isso, também obriga União, estados e municípios a tonarem públicas as informações sobre a aplicação desse recurso, de modo a garantir a total transparência na gestão da CFEM (BRASIL, 1990). Considerando a importância da CFEM no orçamento públicos dos principais municípios mineradores e diante das exigências da lei, torna-se fundamental a investigação de como este recurso sendo aplicado e como essas informações sendo divulgadas para as populações dos municípios que abrigam a atividade mineral.

## **2. Objetivos**

Diante das exigências da lei 8.001 de 1990 sobre a transparência e publicidade na aplicação da CFEM, buscou-se identificar a previsão de uso deste recurso nas Leis Orçamentárias Anuais (LOAs) de 2019 e 2020 dos 30 municípios que mais recolheram a CFEM, de acordo com os dados da Agência Nacional de Mineração. O objetivo é apresentar a classificação desses 30 municípios em um dos quatro níveis de transparência propostos pela pesquisa e que foram elaborados em função da disponibilidade dessas informações nas LOAs analisadas.

### 3. Material e Métodos

A descrição dos materiais (local, o objeto de estudo) e dos métodos deve ser o mais detalhada possível numa sequência cronológica, para que a experiência possa ser repetida com os mesmos resultados obtidos. Consequentemente deve ser redigido com os verbos no pretérito, considerando que se está relatando o que já foi feito. Deve incluir referencial teórico, o tipo de pesquisa, as variáveis, instrumentos utilizados, técnica de coleta, a tabulação e análise de dados de acordo com a especificidade do tema. A primeira etapa da pesquisa foi de revisão bibliográfica. No primeiro momento foi feito o levantamento das leis 7.990 de 1989, 8.001 de 1990 e 13.540 de 2017 que estabelecem a Compensação Financeira pela Exploração Mineral (CFEM) e, em seguida, o levantamento de artigos como Scaff (2014), Ibase (2018), Castro Júnior & Silva (2018), Inesc (2019) e Reymão (2019) que já apresentavam análises sobre o tema dos royalties na mineração e da transparência públicas. Após esta revisão, a segunda etapa da pesquisa foi selecionar os 30 municípios que mais recolheram a CFEM em 2019 - período de início da pesquisa – de acordo com os dados disponibilizados pela Agência Nacional de Mineração em seu sítio na internet. A partir dessa lista dos 30 municípios, e seguindo o objetivo da pesquisa de verificar nas fontes de receita e despesa a presença da cota-parte da CFEM, foi feito o levantamento das Leis Orçamentárias Anuais (LOAs) dos anos de 2019 e 2020. Diante das LOAs encontradas, foram feitas as análises dos documentos no intuito de encontrar valores e códigos referentes à cota-parte da CFEM. Os resultados dessa análise foram tabulados e serviram de base para a elaboração de um quadro com níveis de transparência que vão do zero ao quatro. A tabela 1 apresenta os critérios estabelecidos para a definição de cada nível.

Tabela 1. Descrição dos níveis de transparência nas LOAs.

Nível	Definição
0	Quando não foi encontrada LOA disponível nos sítios digitais das prefeituras, ou quando no documento disponível não há nenhum dado financeiro relativo à CFEM discriminado, além do valor da receita total estimada.
1	Quando a LOA está disponível para acesso público e apresenta entre as receitas o valor previsto da cota-parte CFEM, porém não há indicação de um código específico para esta receita. Ou quando vincula a cota-parte a outros códigos mais gerais, que agregam diferentes fontes de receita.
2	Quando a LOA apresenta entre as receitas, o valor previsto da cota-parte CFEM e vincula este à um código específico que identifica a natureza dos recursos, tanto no detalhamento das receitas, quanto das despesas. Nestes casos, há indicação por código ou nomenclatura, para despesas custeadas com a CFEM, de modo que seja possível identificar a destinação segundo tipo de despesa <u>ou</u> segundo unidade orçamentária, porém não nas duas. No nível 2 de transparência não é possível identificar as duas informações sobre a destinação (tipo de despesa e unidade orçamentária)
3	Quando a LOA apresenta entre as receitas, o valor previsto da cota-parte CFEM e vincula este à um código específico que identifica a natureza dos recursos, tanto no detalhamento das receitas, quanto das despesas. No nível 3 de transparência, no detalhamento das despesas segundo categoria econômica, é possível identificar por código específico para cota-parte CFEM, quais as destinações de cada fração da cota, por unidade orçamentária e por tipo de despesa.
4	O nível 4 de transparência é uma condição ainda conceitual, pois nenhum município se enquadra neste nível. Este nível seria caracterizado pela ampla, irrestrita e facilitada transparência no planejamento orçamentário. Para tal seria necessária a criação de outros instrumentos de publicidade dos dados orçamentários, de modo que a população pudesse acessar com clareza os dados, sem a necessidade de conhecimento técnico prévio ou compilação dos dados para cálculo.

Por fim, a última etapa metodológica foi de classificação dos municípios, nos anos de 2019 e 2020, de acordo com o enquadramento proposto pelos níveis de transparência propostos pela pesquisa.

#### 4. Resultados e Discussão

Os municípios analisados distribuem-se em cinco estados da federação, Minas Gerais com 16 municípios, Pará com 10, Goiás com dois, Amapá e Mato Grosso do Sul, ambos com um município. Entre os 30 municípios selecionados não foi possível encontrar as 60 LOAs que deveriam estar disponíveis. Somando 2019 e 2020, 10% das LOAs sequer foi encontrada nos sítios digitais das prefeituras e câmaras municipais. Entre os documentos encontrados 40% não apresentava estrutura e conteúdo compatível com uma LOA, tampouco, dispunham qualquer dado financeiro referente à cota-parte CFEM entre as receitas ou despesas planejadas. Após a análise das LOAs encontradas, foi feita a classificação de cada documento, segundo seu nível de transparência, conforme escala proposta na metodologia. A tabela 2 apresenta a classificação das LOAs 2019 e 2020, por município.

Tabela 2. Classificação dos municípios selecionados por nível de transparência.

Municípios ordenados segundo recolhimento da CFEM em 2019	Nível de transparência LOA 2019	Nível de transparência LOA 2020
1 PARAUPEBAS - PA	2	3
2 CANAÃ DOS CARAJÁS - PA	0	3
3 CONGONHAS - MG	2	2
4 ITABIRA - MG	2	0
5 NOVA LIMA - MG	0	0
6 CONCEIÇÃO DO MATO DENTRO - MG	0	3
7 SÃO GONÇALO DO RIO ABAIXO - MG	2	3
8 MARABÁ - PA	0	0
9 ITABIRITO - MG	1	3
10 MARIANA - MG	0	0
11 BRUMADINHO - MG	2	3
12 ITATIAIUÇU - MG	0	0
13 BELO VALE - MG	2	2
14 PARACATU - MG	2	3
15 CATAS ALTAS - MG	3	3
16 PARAGOMINAS - PA	3	3
17 ORIXIMINÁ - PA	3	3
18 RIO PIRACICABA - MG	1	1
19 CURIONÓPOLIS - PA	1	3
20 ALTO HORIZONTE - GO	0	0
21 ALVORADA DE MINAS - MG	0	0
22 OURO PRETO - MG	0	0
23 SABARÁ - MG	0	3
24 JURUTI - PA	1	3
25 CORUMBÁ - MS	3	3
26 ITAITUBA - PA	1	3
27 TERRA SANTA - PA	3	0
28 SARZEDO - MG	1	1
29 PEDRA BRANCA DO AMAPARI - AP	1	0
30 BARRO ALTO - GO	2	1

A tabela 2 indica que 57% das LOAs 2019 estão abaixo do nível 2, ou seja, do mínimo desejável em termos de transparência no planejamento de uso das receitas obtidas com a CFEM. Já em 2020, esse percentual reduz para 43%, porém, ainda pode ser considerado alto, visto que a Lei 13.540 entra em vigor em 2017 e mesmo após 4 anos da regulamentação, quase metade dos municípios que mais arrecadaram CFEM em 2020, ainda não conseguiu se adequar aos critérios mínimos de transparência pública no planejamento orçamentário. Não obstante, o comparativo entre as LOAs 2019 e 2020, segundo nível de transparência, indica que houve uma tendência de adequação das Lei Orçamentárias, com um aumento significativo do número de LOAs nível 3 e uma redução no número de LOAs nível 1 e nível 2, conforme mostra o gráfico 1.

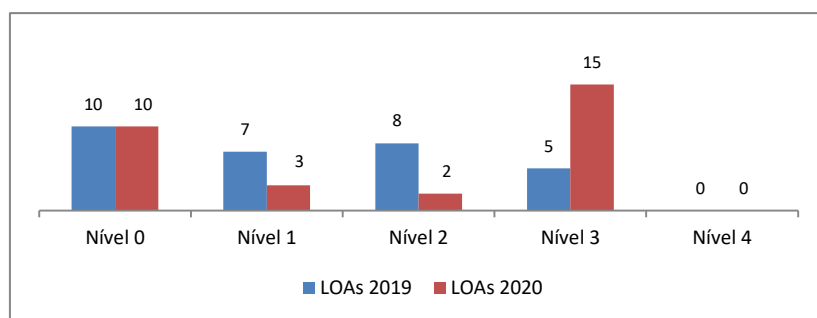


Gráfico 1. Distribuição das LOAs de 2019 e 2020 pelos níveis de transparência.

Cabe ressaltar que nenhuma LOA analisada alcançou o nível de transparência 4, que seria a total e absoluta transparência sobre a gestão dos recursos da CFEM. Mesmo o nível de transparência 3 ainda está aquém dos princípios básicos de acessibilidade e transparência na apresentação de dados públicos. O critério de classificação proposto é objetivo, porém, há nuances e especificidades que escapam a um primeiro enquadramento. Por exemplo, há LOAs nível 3 que indicam a destinação prevista para cota-parte CFEM, segundo categoria econômica, ou seja, para que finalidade, como: compra de materiais permanentes; obras e instalações; indenizações; etc. E para que unidade orçamentária será destinado, como: secretaria, órgão ou departamento da administração pública municipal. E mesmo assim ainda são pouco transparentes. Por exemplo, quando uma LOA indica que serão destinados R\$ 5.000.000 para pagamento de serviços a terceiros, na Secretaria Municipal de Obras ou apresenta previsão de pagamento de R\$ 9.000.000 para pessoa jurídica, pela Secretaria Municipal de Meio Ambiente. É possível saber que o recurso será destinado à Secretaria de obras ou à Secretaria de meio Ambiente, para pagamento de serviços, porém, não é possível saber que tipo de serviço. Ao comparar as Leis Orçamentárias 2019 e 2020 segundo cada nível de transparência, fica claro que os municípios com pior nível de transparência apresentam uma baixa taxa de adequação das LOAs de um ano para outro. 70% das LOAs classificadas como nível 0 em 2019, continuaram no mesmo nível em 2020. Além disso, entre as LOAs de nível 3 não houve nenhuma tendência de adequação, com avanço para o nível 4 de transparência. Ao contrário, 20% das LOAs classificadas como nível 3 em 2019, reduziu seu nível de transparência em 2020.

## 5. Conclusão

O trabalho mostrou que a disponibilidade das informações sobre a gestão da Compensação Financeira pela Exploração Mineral nas LOAs de 2019 e 2020 dos 30 municípios que mais recolheram este recurso em 2019, segundo os dados da ANM, ainda não está em conformidade com o que é exigido pela legislação. Ainda que tenha havido uma melhora em termos absolutos entre as LOAs analisadas do ano de 2019, quando somente 5 municípios se enquadraram no nível 3 de transparência, para as LOAs analisadas do ano de 2020, quando 15 municípios se enquadraram no nível 3 de transparência, nenhum deles alcançou o nível 4 que é o nível em que todos os critérios de transparência pública estão sendo cumpridos. Nesse sentido, ainda há um importante trabalho a ser feito para que as prefeituras divulguem melhor essas informações e, a partir disso, para que seja possível ampliar o debate público de como os recursos gerados pela mineração estão sendo ou mesmo como deveriam estar sendo aplicados.

## 6. Agradecimentos

Agradeço ao Ministério de Ciência e Tecnologia pela oportunidade de trabalhar com pesquisa. Agradeço à diretora Silvia França por conduzir o CETEM e garantir a continuidade do Programa de Capacitação Institucional. Agradeço aos pesquisadores do NETMIN Fábio Giusti, José Sena e Fernando Castro pelo trabalho cotidiano e enriquecedor. Agradeço ainda ao pesquisador Fernando Lins pelas trocas e contribuições na pesquisa.

## 7. Referências Bibliográficas

- BRASIL. **Constituição da República Federativa do Brasil de 1988**. Brasília: Presidência da República, 1988.
- BRASIL. **Lei n. 7.990, de 28 de dezembro de 1989**. Brasília: Presidência da República, 1989.
- BRASIL. **Lei n. 8.001, de 13 de março de 1990**. Brasília: Presidência da República, 1990.
- BRASIL. **Lei nº 13.540, de 18 de dezembro de 2017**. Brasília: Diário Oficial da União, 2017.
- CASTRO JÚNIOR, Paulo Honório; SILVA, Tiago de Mattos. **CFEM: Compensação Financeira pela Exploração Mineral**. Editora D'Plácido, 2018.
- INESC. **Compensação Financeira pela Exploração dos Recursos Minerais: o que é, de onde veio, para quem vai? O caso de Canaã dos Carajás**. São Paulo, 2019.
- IBASE. **Contradições do desenvolvimento e o uso da CFEM em Canaã dos Carajás (PA)**. Belém, 2018.
- REYMÃO, Ana Elizabeth Neirão. **A CFEM e as Políticas Públicas nos Maiores Municípios Mineradores de Paraenses**. Direito e Desenvolvimento na Amazônia. Santa Catarina: Qualis, 2019.
- SCAFF, Fernando Facury. **Royalties do petróleo, minério e energia: aspectos constitucionais, financeiros e tributários**. 1ª Ed. São Paulo: Revista dos Tribunais, 2014.

# **Estudo da adsorção de cromo por palygorskita visando tratamento de efluente da indústria de curtume**

## **Study of chromium adsorption by palygorskite for the treatment of effluent from the tanning industry**

**Mariana Santos Lemos**

Bolsista PCI, Eng. Química, D.Sc.

**Luiz Carlos Bertolino**

Supervisor, Geólogo, D. Sc.

### **Resumo**

A indústria de curtume é uma atividade que gera grande volume de efluente. Este efluente contém cromo trivalente que ao sofrer oxidação forma cromo hexavalente, altamente tóxico em baixas concentrações. Uma das alternativas para a remoção do cromo (III) é por adsorção. A palygorskita apresenta alta superfície específica e alta capacidade de troca catiônica que a tornam um bom adsorvente. A presente pesquisa tem como proposta o beneficiamento e a caracterização mineralógica de uma amostra palygorskita da mina João Alencar, região de Guadalupe-PI visando adsorção de cromo (III) presente em efluente de curtume. A caracterização desta amostra mostrou que esta, após beneficiamento, é constituída por palygorskita e quartzo como fases minerais dominantes, secundariamente por caulinita, albite e grupo da esmectita, possui carga negativa, tamanho de partículas entre 0,9 a 200  $\mu\text{m}$ , área específica de 161,3  $\text{m}^2/\text{g}$ . O resultado de adsorção mostrou que a palygorskita remove cerca de 90% do cromo III.

**Palavras chave:** Palygorskita; Caracterização; Cromo III; Efluente de Curtume, Adsorção.

### **Abstract**

The tanning industry is an activity that generates a large volume of effluent. This effluent contains trivalent chromium which, when oxidized, forms hexavalent chromium which is highly toxic at low concentrations. One of the alternatives for removing chromium (III) is by adsorption. Palygorskite has a high specific surface and high cation exchange capacity which makes it a good adsorbent. This research proposes the processing and mineralogical characterization of a palygorskite sample from João Alencar mine, Guadalupe-PI region, aiming at adsorption of chromium (III) present in tannery effluent. The characterization of this sample showed that, after processing, it is constituted by palygorskite and quartz as dominant mineral phases, secondarily by kaolinite, albite and smectite group, has a negative charge, particle size between 0.9 to 200  $\mu\text{m}$ , specific area of 161.3  $\text{m}^2/\text{g}$ . The adsorption result showed that palygorskite removes about 90% of chromium III.

**Key words:** Palygorskite; Characterization; Chromium III; Tannery Effluent, Adsorption.



## **1. Introdução**

A indústria de curtume é uma atividade que causa grandes impactos ambientais. De acordo com Pacheco (2005), o volume total de efluentes gerados pelos curtumes normalmente é similar ao total de água captada. Este efluente contém na sua composição cromo trivalente (DIAS et al., 2014). O cromo (III) é um metal pesado essencial para animais, entretanto a sua oxidação resulta em cromo (VI) que é não essencial e tóxico em baixas concentrações. Uma das alternativas para a remoção do cromo (III) é por adsorção (SCHNEIDER et al., 2005; CABRAL, 2008).

A palygorskita ou atapulgita é um argilomineral do grupo das hormitas, onde possui um arranjo mineralógico em camadas 2:1 constituído por uma folha central de octaedros de óxidos de alumínio e magnésio entre duas folhas de tetraedros de óxidos de silício. Tanto os átomos de alumínio quanto os de magnésio podem ser substituídos isomorficamente por átomos de ferro (SANTOS, 1984; GARCIA-ROMERO et al., 2004; AMORIM e ANGÉLICA, 2011). Esta possui características como alta capacidade de sorção e alta superfície específica que a tornam um material em potencial para a adsorção. Além dessas características, a palygorskita possui carga negativa e alta capacidade de troca catiônica transformando-a num bom adsorvente de íons metálicos com carga positiva como metais pesados (chumbo, mercúrio, cromo, por exemplo).

Os principais depósitos de palygorskita no Brasil estão situados no município de Guadalupe-PI, distribuídos em uma área de aproximadamente 700 km<sup>2</sup>, e os depósitos apresentam mais de 500 m de comprimento com espessuras de até 17 m (LUZ e ALMEIDA, 2008).

## **2. Objetivos**

### **2.1. Objetivo geral**

A presente pesquisa tem como proposta a avaliação da adsorção de cromo III presente em efluente de curtume por palygorskita.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Concentrar a palygorskita presente na amostra de argila;
- Caracterizar mineralogicamente a amostra após a etapa de beneficiamento;
- Avaliar a adsorção de cromo III (a partir de uma solução sintética) pela palygorskita variando condições de análise

## **3. Materiais e Métodos**

### **3.1. Extração da argila**

Foi coletada cerca de 5 kg de amostra ROM (run of mine) na mina João Alencar situada em Guadalupe (Piauí), A coordenada UTM do local da coleta da amostra correspondeu a 638894E 9253978N, com Zona UTM 23M utilizando o DATUM Córrego Alegre 2000. A extração da argila foi realizada por Pôssa (2021).

### **3.2. Beneficiamento**

No Cetem, a preparação da amostra foi realizada por beneficiamento cujas etapas se constituíram em: britagem, homogeneização, moagem, classificação a úmido em peneiras, separação magnética em campo de alta intensidade, filtração e secagem.

Na etapa de britagem, a amostra ROM foi cominuída em britador de mandíbula. Em seguida, ocorreu a homogeneização por meio de pilhas longitudinais e cônicas, onde retirou-se 2 frações de 1kg cada: uma foi separada e se constituiu na amostra bruta (PB), e a outra foi submetida às demais etapas de beneficiamento de modo a obter amostra concentrada em palygorskita com tamanho de partícula abaixo de 20 $\mu$ m (P-20).

Na etapa de moagem, a amostra foi moída em moinho de barras a úmido durante 30 minutos com frequência de 761,5 rpm. Em seguida, a amostra passou pela etapa de classificação granulométrica a úmido, onde utilizou-se peneira de 635# Mesh Tyler com abertura de 20  $\mu$ m. A fração passante por esta peneira seguiu para etapa de separação magnética.

A fração menor que 20  $\mu$ m foi submetida a separação magnética no separador magnético BOXMAG RAPID em campo de alta intensidade de 15 kGauss. A fração não magnética foi filtrada em filtro à vácuo a 70 bar e posteriormente seca em estufa a uma temperatura de 60 °C.

A amostra menor que 20  $\mu$ m não magnética (P-20) após secagem foi desagregada com grau e pistilo de forma a ficar 100% passante em peneira de 100  $\mu$ m de abertura.

### **3.3. Caracterização**

Caracterizou-se a amostra P-20 por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), distribuição de tamanhos de partícula, potencial zeta (PZ) e área específica (BET).

### **3.4. Adsorção**

O ensaio de adsorção seguiu norma ASTM D3860 (ASTM, 2003) e foi feito em duplicata. Colocou-se 0,5 g de amostra em cada frasco de tubo falcon contendo 40 mL da solução de cloreto de cromo com concentração de 100mg/L de Cr<sup>3+</sup>. O pH da solução de cada frasco foi ajustado previamente com auxílio de HCl (0,01 mol/L) e NaOH(0,01) quando necessário, de forma a obter frascos que contivessem soluções de pH igual a 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9. Os frascos foram colocados numa incubadora shaker refrigerada de piso modelo NT 714 da marca Novatécnica com uma velocidade de agitação de 100 rpm, tempo de contato de 6 dias e temperatura de 25°C. Após este período, as suspensões foram centrifugadas a uma velocidade de 3500 rpm por 10min utilizando uma centrífuga modelo 5810R da marca Eppendorf. As soluções do sobrenadante foram submetidas à medidas de espectroscopia de Ultravioleta visível.

Foram realizadas também análises de brancos que continham somente as soluções de cloreto de cromo ajustadas em cada pH.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Caracterização

#### Difração de Raios X

O difratograma de raios X da amostra P-20 não magnética é apresentado na Figura 1. O difratograma indica que a amostra é constituída por palygorskita, quartzo, caulinita, albita e grupo da esmectita, sendo palygorskita e quartzo as fases minerais dominantes.

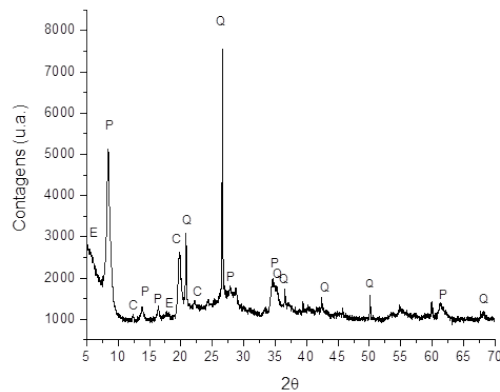


Figura 1. Difratograma de raios X da amostra beneficiada P-20.

#### Microscopia Eletrônica de Varredura

Analisando as imagens da amostra P-20 (Figura 2) observa-se a presença de grãos com estrutura fibrosa formando aglomerados de fitas e agulhas característicos da palygorskita (GAN et al., 2009). O EDS dessa amostra apresenta seus principais elementos constituintes (Si, O, Mg e Al), além de indicar a presença de impurezas como Ti e Fe.

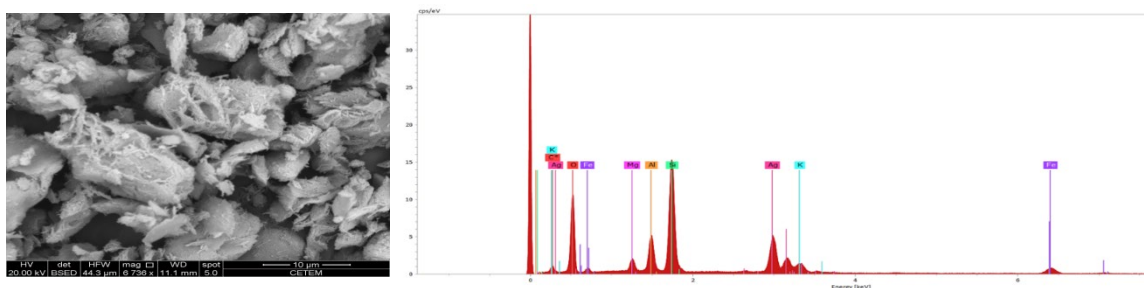


Figura 2. Imagem e EDS da amostra P-20, palygorskita.

Outra fase dominante apontada pelos resultados de DRX que foi identificada nas imagens da amostra beneficiada (Figura 3) é o quartzo. Seu habito peculiar e a presença dos elementos Si e O no EDS confirmam a identificação desta fase mineral.

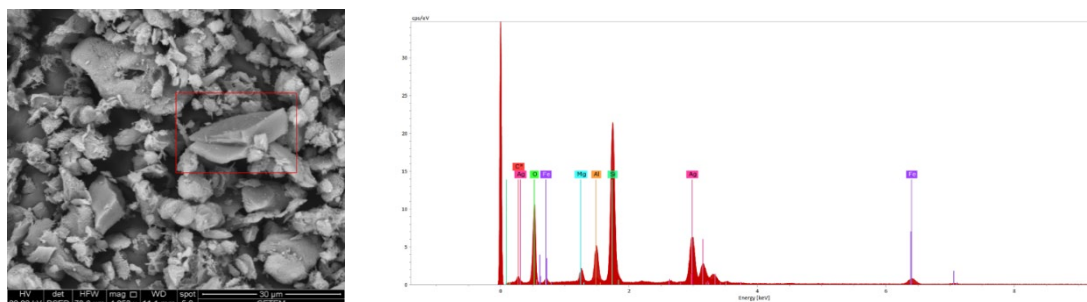


Figura 3. Imagem e EDS da amostra P-20, quartzo.

### Potencial Zeta

A Figura 4 apresenta o resultado da medida de carga superficial da amostra P-20 indicando que a carga superficial é negativa para toda a faixa de pH avaliado. Essa carga negativa é resultante das substituições isomórficas que podem ocorrer na estrutura cristalina da palygorskita.

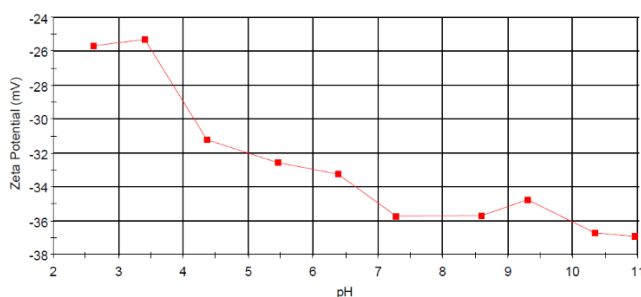


Figura 4. Potencial zeta amostra P-20.

### Distribuição de Tamanhos de partícula

A Figura 5 apresenta o resultado da distribuição de tamanhos de partícula para a amostra P-20. Observa-se que esta possui partículas entre 0,9 a 200  $\mu\text{m}$  com aproximadamente 5% da massa passando com tamanho de partícula abaixo de 20  $\mu\text{m}$ . Esse resultado está dentro do esperado visto que a amostra P-20 foi obtida após passar por peneira de 20  $\mu\text{m}$ .

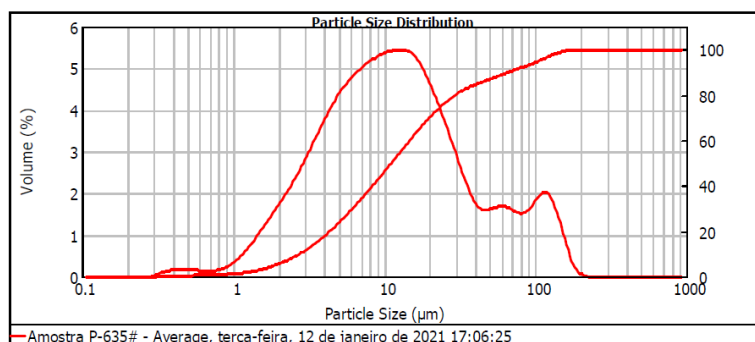


Figura 5. Distribuição de tamanhos de partícula da amostra P-20.

O resultado da área específica da amostra P-20 é apresentado na Tabela 1. A sua área específica é superior à da palygorskita estudada por Chen et al. (2007) que obtiveram 48,66 m<sup>2</sup>/g.

Tabela 1. Resultado da área específica da amostra P-20.

Amostra	Área específica (m <sup>2</sup> /g)
P-20	161,3

#### 4.2. Adsorção

A Figura 6 apresenta os resultados em duplicata para a adsorção de cromo (III) pela amostra de palygorskita P-20 em diferentes pHs. Analisando os resultados, observa-se que a palygorskita remove cerca de 90% do Cr<sup>3+</sup> em pHs 5 e 6.

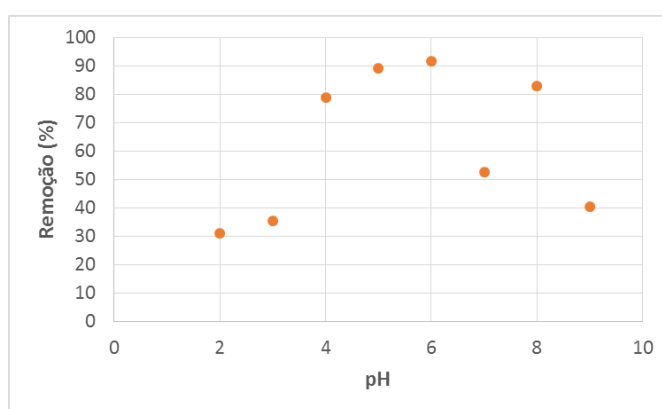


Figura 6. Efeito do pH na adsorção de Cr<sup>3+</sup> (C<sub>0</sub>, conc inicial de Cr<sup>3+</sup> = 100 mg/L , V = 40mL, massa de P-20= 0,5 g, T=25°C, tempo de agitação = 6 dias, velocidade de agitação = 100 rpm).

#### 5. Conclusão

O resultado da difratometria de raios X indicou que a amostra P-20 é constituída pelos minerais: palygorskita, quartzo, caulinita, albita e esmectita, sendo palygorskita e quartzo as fases minerais dominantes.

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura mostraram que a amostra P-20 apresentou grãos com estrutura fibrosa característico da palygorskita, indicando que o processo de britagem e moagem da etapa de beneficiamento foi realizado em condições moderadas, de tal forma que conservou a morfologia da palygorskita.

O resultado de potencial zeta indicou que a amostra após beneficiamento possui carga negativa na faixa de pH de 2,5 a 11, indicando que a palygorskita pode ser utilizada como adsorventes de compostos que possuam carga positiva como cromo III.

O resultado de adsorção apontou que a amostra de palygorskita conseguiu adsorver cromo (III) nas condições de análise estudadas atingindo remoção de 90%. Este resultados indicam que a palygorskita poderá adsorver cromo (III) presente em efluente de curtume.

## 6. Agradecimentos

Ao meu supervisor Dr. Luiz Carlos Bertolino, aos técnicos do SCT e aos alunos do Laboratório de Argilas Aplicadas, ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão de bolsa PCI.

## 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.

ASTM. American Society for Testing and Materials. Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique. D 3860 – 98, reprovada 2003.

CABRAL, S. B. **Remoção de Cromo Proveniente de Efluentes Sintéticos Utilizando Argilas Organofílicas**. 2008. 96p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande.

CHEN, H.; WANG, A. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 307, p.309–316, 2007.

DIAS, S. E. V.; CARLONI, A.R.; MELO JÚNIOR, T.A. Resíduos e efluentes gerados pelos curtumes de franca: uma análise considerando as novas exigências internacionais. **Revista Eletrônica “Diálogos Acadêmicos”**, v. 07, n. 2, p. 49-66, 2014. ISSN: 0486-6266.

GAN, F.Q.; ZHOU, J.M.;WANG, H.Y.;DU, C.W.;CHEN, X.Q. Removal of phosphate from aqueous solution by thermally treated natural palygorskite. **Water Research**, v. 43, n. 11, p. 2907-2915, 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.

LUZ, A. B.; ALMEIDA, S. L. M. Argila - Atapulgita e Sepiolita. In: Luz, A.B. e Lins, F.A.F (Eds). **Rocha e Minerais Industriais: Usos e Especificações**. 2008, p. 223-238.

PACHECO, J. W. F. **Curtumes: série P+L**. 2005. 132p. São Paulo, 2005. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/camaras-ambientais/wp-content/uploads/sites/21/2013/12/Guia-T%C3%A9cnico-Ambiental-de-Curtumes-v2015.pdf>> Acesso em: 05 mai. 2021.

POSSA, J. T. **Estudo dos Depósitos de palygorskita na Região Guadalupe (PI), Bacia do Parnaíba, visando suas Aplicações Industriais e Ambientais**. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Mineralogia e Petrologia Ígnea, Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).

SANTOS, P. S. Ocorrências brasileiras de argilas contendo argilominerais do grupo das hornitas (palygorskita-atapulgita-sepiolita). **Cerâmica**, v. 30, n.179, p. 319-336, 1984.

SCHNEIDER, R. M.; CARVALIN, C. F.; BARROS, M. A. S. D.; TAVARES, C. R. G. Otimização das condições operacionais na remoção de cromo em coluna de carvão. In: 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005. **ABES**. Disponível em: < <https://1library.org/document/q7lkv4oy-otimizacao-das-condicoes-operacionais-remocao-cromo-coluna-carvao.html>> Acesso em: 06 jun. 2021.

# **Cerâmica vermelha fabricada com resíduo de rochas ornamentais: Teste industrial**

## **Red ceramic manufactured from ornamental stone waste: Industrial test**

**Mariane Costalonga de Aguiar**  
Bolsista PCI, Química, D.Sc.

**Monica Castoldi Borlini Gadioli**  
Supervisora, Eng. Química, D. Sc.

### **Resumo**

O Brasil é um dos principais produtores de rochas ornamentais do mundo e este setor vem crescendo cada vez mais, principalmente no estado do Espírito Santo, onde se concentra a maior parte da produção. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da incorporação do resíduo de rochas ornamentais nas propriedades físicas e mecânicas da cerâmica vermelha fabricada com as argilas e resíduo, em escala industrial, e posteriormente, colaborar para a normatização da utilização desse resíduo nas indústrias cerâmicas e assim, contribuir para fabricar produtos com resíduos de rochas ornamentais. Foram realizadas incorporações de resíduo de rochas ornamentais na massa cerâmica nas seguintes proporções: 0, 10 e 20% em peso. Para as composições elaboradas foram preparados corpos-de-prova (telhas) por extrusão e prensagem e posteriormente, queimadas a 850°C em forno paulistinha. Em seguida, foram realizados ensaios tecnológicos de absorção de água e carga de ruptura à flexão a três pontos. Os resultados indicaram que o resíduo avaliado é um material com grande potencial para ser utilizado como componente de massa cerâmica, sobretudo, devido à sua contribuição na redução da absorção de água e aumento da resistência mecânica da cerâmica argilosa.

**Palavras chave:** Cerâmica vermelha, rochas ornamentais, resíduos, indústria.

### **Abstract**

Brazil is one of the main producers of ornamental stones in the world and this sector has been growing more and more, especially in the state of Espírito Santo, where most of the production is concentrated. The objective of this work was to evaluate the effect of incorporating ornamental stone waste on the physical and mechanical properties of red ceramics manufactured with clays and waste, on an industrial scale, and subsequently collaborate to standardize the use of this waste in ceramic industries and so, to contribute to the manufacture of products with ornamental stone wastes. Incorporation of ornamental stone waste into the ceramic mass was carried out in the following proportions: 0, 10 and 20% by weight. For the elaborated compositions, specimens (tiles) were prepared by extrusion and pressing and later, fired at 850°C in a Paulistinha oven. Then, technological tests of water absorption and mechanical strength load were carried out. The results indicated that the evaluated waste is a material with great potential to be used as a component of ceramic mass, mainly due to its contribution to reducing water absorption and increasing the mechanical strength of clay ceramics.

**Key words:** Red ceramics, ornamental stones, wastes, industry.

## **1. Introdução**

O Brasil é um dos maiores produtores de rochas ornamentais do mundo. Em 2020, as exportações de rochas ornamentais somaram mais de US\$ 987,4 milhões e 2,16 milhões de toneladas (Abirochas, 2020).

Em decorrência da grande produção de rochas ornamentais, o setor gera grandes quantidades de resíduos sólidos, decorrentes tanto da extração quanto do beneficiamento. A mineração é um dos setores que mais geram resíduos, pois possui baixas taxas de aproveitamento durante a produção (VIDAL *et al.*, 2014).

Os resíduos descartados da indústria de rochas ornamentais possuem características mineralógicas e químicas, como a presença dos óxidos alcalinos, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O, e alcalino-terrosos, CaO e MgO, que ajudam na formação de fase líquida na queima da cerâmica (GADIOLI *et al.*, 2019a; 2019b; AGUIAR *et al.*, 2014a; 2014b; BABISK *et al.*, 2014). Dessa forma, pesquisadores em diversas áreas do conhecimento vêm buscando alternativas para inserção do resíduo no ciclo produtivo de novos materiais, para que a economia do setor se torne cada vez mais sustentável e passe de linear para circular (Vidal *et al.*, 2014).

A utilização dos resíduos de rochas ornamentais na fabricação de artefatos de cerâmica vermelha é uma alternativa para a utilização desses resíduos que atualmente, são descartados em aterros, e desenvolver novos materiais, ecológicos, com a utilização dos resíduos de rochas e conseqüentemente, contribuir para a mitigação da extração da matéria-prima argila e diminuição do impacto ambiental.

## **2. Objetivos**

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da incorporação do resíduo de rochas ornamentais nas propriedades físicas e mecânicas da cerâmica vermelha fabricada com as argilas e resíduo, em escala industrial, e posteriormente, colaborar para a normatização da utilização desse resíduo nas indústrias cerâmicas e assim, contribuir para fabricar produtos com resíduos de rochas ornamentais.

## **3. Material e Métodos**

### **3.1. Coleta e secagem do resíduo fino de rochas ornamentais**

Foi coletado resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais, no município de Colatina – ES, utilizado na incorporação dos artefatos de cerâmica vermelha. O resíduo fino do beneficiamento de rochas ornamentais foi beneficiado por meio de tear multifio. Posteriormente, passou por um processo de retirada de umidade pelo filtro prensa antes de ser transportado para a indústria de cerâmica vermelha.

O percurso de viagem entre a indústria de beneficiamento de rochas ornamentais e a de cerâmica vermelha é de aproximadamente 37 km. Ao chegar à cerâmica, no município de São Roque do Canaã – ES, o resíduo foi depositado no pátio da empresa para secagem do material.



### 3.2. Confeções de artefatos cerâmicos em escala industrial

A indústria de Cerâmica vermelha cedeu sua planta piloto para a realização dos testes industriais. Os resíduos de rochas ornamentais substituíram parte da massa cerâmica para a fabricação das telhas, sendo utilizados nas proporções de 0%, 10% e 20% da massa. Esses valores foram estipulados por meio de análises de dados laboratoriais e bibliografia consultada anteriormente.

Inicialmente, foi preparada uma massa cerâmica contendo 6 tipos de argilas diferentes. A formulação da massa cerâmica foi à mesma que a indústria utiliza em seu processo de fabricação de telhas. A mistura das argilas junto com o resíduo ficou estocada sazoadando no pátio da empresa, e utilizada após uma semana.

Após o sazoadamento, a mistura foi levada para o caixão alimentador para iniciar o processo de preparo. Abaixo do caixão alimentador foi acoplado um desintegrador para eliminar torrões mais grosseiros. Em seguida, o material segue por uma correia transportadora até a próxima etapa.

A etapa seguinte é a homogeneização, onde a massa cerâmica foi para o equipamento misturador, que é responsável em fazer a mistura do material. Em seguida, a massa cerâmica foi para o processo de laminação em um rolo laminador. No equipamento a massa cerâmica se transforma em lâminas, ficando então totalmente desagregada e pronta para uso industrial.

A próxima etapa é onde acontece o processo de confecção das telhas cerâmicas. Portanto, a massa segue para a extrusora por correias transportadoras. Após a extrusão do bastão da massa cerâmica, ocorre o processo de corte. Nesta etapa, o bastão é cortado de forma igual em pequenos bastões padronizados para serem prensados posteriormente, para ganhar o formato das telhas. O bastão de cerâmica cortado segue para o processo de prensagem da peça cerâmica. Uma prensa hidráulica molda o bastão cerâmico no formato da telha escolhida. Para o teste industrial, foram produzidas telhas portuguesas.

Os artefatos cerâmicos prensados foram colocados nas prateleiras das vagonetas para serem secados em estufa. Ainda nas vagonetas as peças cerâmicas foram identificadas com numerações. A secagem foi realizada com duração de 24 horas em uma temperatura média de 10°C. Neste processo os artefatos cerâmicos perdem umidade. Após 24 horas de secagem, as vagonetas com os artefatos cerâmicos foram encaminhadas para a queima no forno Paulistinha a uma temperatura de 850°C por 70 horas.

Após o teste, os materiais cerâmicos foram encaminhados ao Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAI para a realização dos testes de acordo com a norma NBR 15310 (2009).

A Figura 1 apresenta o fluxograma da planta piloto de processamento de artefatos de cerâmica vermelha com a incorporação do resíduo fino do beneficiamento de rochas ornamentais.

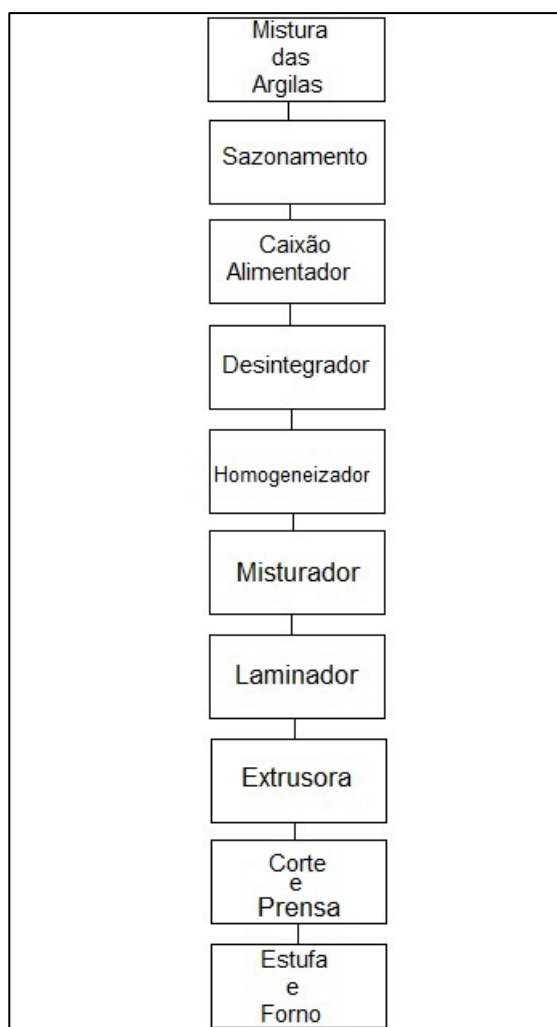


Figura 1. Fluxograma da planta piloto da indústria cerâmica

#### 4. Resultados e Discussão

A Figura 2 apresenta a absorção de água das telhas cerâmicas. Nota-se que há uma tendência de redução da absorção de água com a utilização do resíduo de rochas ornamentais. Isto ocorre devido à melhora de empacotamento e redução de perda de massa durante a queima. A redução da absorção de água com o decréscimo da porosidade ocorre como consequência das reações de sinterização.

Segundo a classificação da norma NBR 15310 (2009), o limite máximo admissível da absorção de água para telhas cerâmicas é de 20%. Nenhuma das telhas fabricadas se enquadrou dentro das normas, porém, as telhas fabricadas com resíduos tiveram melhor resultado de absorção. Tal fato pode ser justificado pelas matérias-primas utilizadas na fabricação do artefato cerâmico, o processamento e/ou a temperatura em que as peças foram queimadas não terem sido o suficiente para a ação fundente do resíduo.

A Figura 3 apresenta a tensão de ruptura à flexão das cerâmicas. Nota-se que a resistência mecânica aumenta significativamente com a adição do resíduo de rochas ornamentais, principalmente a composição de 10%. Isto

ocorre devido ao maior empacotamento, reduzindo assim a porosidade do material promovendo uma melhor consolidação das partículas.

De acordo com a norma NBR 15310 (2009) as telhas não devem ter resistência mecânica inferior a 1000 N. Todas as telhas fabricadas para este trabalho se enquadraram na norma.

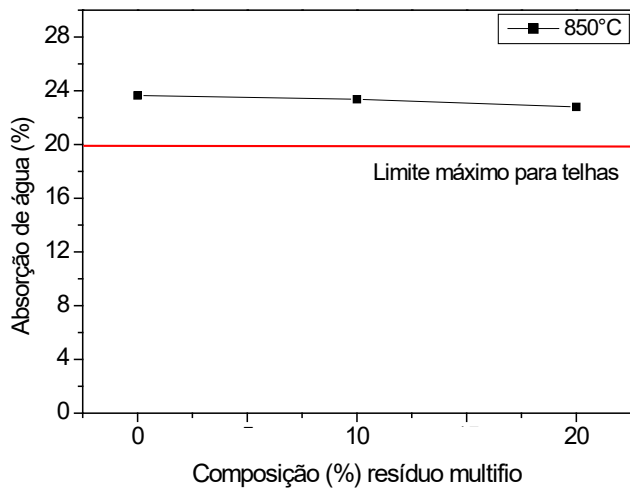


Figura 2. Absorção de água das telhas cerâmicas.

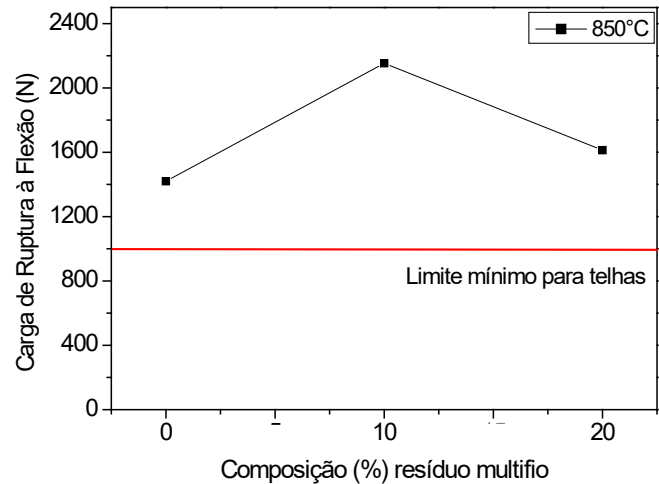


Figura 3. Carga de ruptura à flexão das telhas cerâmicas.

## 5. Conclusão

A partir dos resultados obtidos do teste industrial, foi possível observar que houve uma melhoria nas propriedades da cerâmica com a adição do resíduo na massa. Isso ocorreu devido ao melhor empacotamento da massa cerâmica com o resíduo, que auxiliou na densificação das peças, diminuindo a absorção de água.

Quanto aos índices da norma NBR 15310/2009, as telhas cerâmicas não se enquadraram no limite máximo de absorção de água, porém, se enquadraram no limite de resistência mecânica. A temperatura em que as peças foram queimadas não é suficiente para a ação fundente do resíduo.

Observa-se também uma necessidade urgente de melhoria no controle de qualidade das etapas de produção das telhas cerâmicas das indústrias do setor, além de adequação dos equipamentos a serem utilizados no processamento, de forma a produzirem telhas que atendam às diretrizes normatizadas.

Contudo, a utilização dos resíduos na incorporação das massas cerâmicas, mostrou-se viável. O resíduo melhorou as propriedades físicas e mecânicas das cerâmicas, podendo trazer vantagens econômicas, técnicas e ambientais para ambos os setores envolvidos, promovendo a economia circular e o desenvolvimento sustentável.

## 6. Agradecimentos

Agradeço ao CETEM e a todos seus colaboradores, ao Kayrone Marvila pelo apoio durante os testes industriais, ao CNPq pela bolsa de pesquisa, a FAPES processos nº. 80857019 e nº: 84323264 pelo apoio, e a minha supervisora Mônica Castoldi Borlini Gadioli.

## 7. Referências Bibliográficas

ABIROCHAS - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. Exportações / Importações Brasileiras. Disponível em: <<http://www.abirochas.com.br/abirochas-home/>>. Acesso em: Out. 2020.

ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15310**: Componentes cerâmicos – Telhas – Terminologia, requisitos e métodos de ensaio. ABNT, 2009.

VIDAL, F. W. H., AZEVEDO, H. C. A. & CASTRO, N. F. Tecnologia de rochas ornamentais: pesquisa, lavra e beneficiamento. Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 700p., 2014.

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. Materials Science Forum, v. 775-776, p. 648-652, 2014a.

AGUIAR, M. C.; GADIOLI, M. C. B.; BABISK, M. P.; CANDIDO, V. S.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Characterization of a granite waste for clay ceramic addition. Materials Science Forum, v. 775-776, p. 699-704, 2014b.

BABISK, M. P.; RIBEIRO, W. S.; AGUIAR, M. C.; CANDIDO, V. S.; GADIOLI, M. C. B.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Influence of quartzite residues on the strength of added red clay ceramics. Materials Science Forum, v. 775-776, p. 541-546, 2014.

GADIOLI, M. C. B.; AGUIAR, M. C.; VIEIRA, C. M. F.; FILHO, F. C. G.; MONTEIRO, S. N. Microstructural characterization of clay-based ceramics with the addition of granite residues. Materials Science Forum, v. 958, p. 123-128, 2019a.

GADIOLI, M. C. B.; PONCIANO, V. M.; BESSA, B. H. R.; CAMARGO, J. L.; PIZETA, P. P. Characterization of ornamental stones wastes for use in ceramic materials. Materials Science Forum, v. 958, p. 129-134, 2019b.

# Identificação mineral baseada em técnicas de *deep learning*

## Mineral identification based on deep learning

Nancy Baygorrea

Bolsista PCI, Eng. Químico, D.Sc.

Otávio da Fonseca Martins Gomes

Supervisor, Eng. Químico, D.Sc.

### Resumo

A quantificação de minerais em imagens de minérios e rochas depende da prévia identificação e segmentação desses minerais. Os métodos clássicos de segmentação, como limiarização (*thresholding*), são efetivos em muitos casos. No entanto, quando o material apresenta textura complexa ou quando os minerais têm características semelhantes na imagem, esses métodos falham. Por outro lado, métodos de segmentação baseada em aprendizado profundo (*deep learning*) têm se mostrado promissores para diversas aplicações, embora haja poucos exemplos na caracterização mineral. Neste trabalho, apresentamos um estudo de caso em que um método de segmentação baseado em *deep learning* foi capaz de reconhecer biotita, plagioclásio e óxidos, com 90.6% de acurácia, em imagens de lâminas de rocha, obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

**Palavras chave:** Deep learning, aprendizado profundo, caracterização de minérios, MEV.

### Abstract

The quantification of minerals in images of ores and rocks depends on the previous identification and segmentation of these minerals. Classic segmentation methods, such as thresholding, are effective in many cases. However, when the material has a complex texture or when minerals have similar characteristics in the image, those methods fail. On the other hand, segmentation methods based on deep learning have shown promise for several applications, although there are few examples in mineral characterization. In this work, we present a case study in which a segmentation method based on deep learning was able to recognize biotite, plagioclase, and oxides with 90.6% accuracy in images from rock thin sections, obtained on a scanning electron microscope (SEM).

**Key words:** Deep learning, ore characterization, SEM.

## 1. Introdução

De forma simples, segmentar uma imagem significa etiquetar seus pixels, de tal forma que pixels pertencentes à mesma categoria tenham a mesma etiqueta alocada. Existe muita literatura clássica sobre métodos de segmentação. Não obstante, não existe um modelo teórico genérico de segmentação que sempre funcione e a escolha do método mais adequado depende essencialmente do problema em questão. De fato, a segmentação é geralmente a tarefa mais difícil em um procedimento de processamento de imagens. A partir do resultado da segmentação, são realizadas as medidas. Assim, a segmentação pode determinar o eventual sucesso ou fracasso da análise.

Os métodos clássicos de segmentação, como limiarização (*thresholding*), são efetivos em muitos casos de caracterização de minérios. No entanto, quando a textura complexa ou quando os minerais presentes têm características semelhantes na imagem, esses métodos falham. Por outro lado, métodos de segmentação baseada em aprendizado profundo (*deep learning*) têm se mostrado promissores para diversas aplicações, embora haja poucos exemplos na literatura referentes à caracterização mineral (Filippo et al., 2021; Karimpouli et al., 2020).

## 2. Objetivos

Implementar e testar um método de *deep learning* para a segmentação de biotita, plagioclásio e óxidos, em imagens de lâminas de rocha, obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

## 3. Material e Métodos

### 3.1. Segmentação com técnicas clássicas, para fins de comparação

A segmentação das fases (biotita, plagioclásio e óxidos) utilizando técnicas clássicas se iniciou com uma limiarização de Otsu para separá-las do restante da imagem. Assim, desde que a forma geométrica dos minerais de interesse são ovais ou retangulares, aplicamos o método de *blobs* (usando a técnica do determinante gaussiano – DOG) na imagem binarizada. A Fig.1 mostra essas etapas em uma imagem de teste.

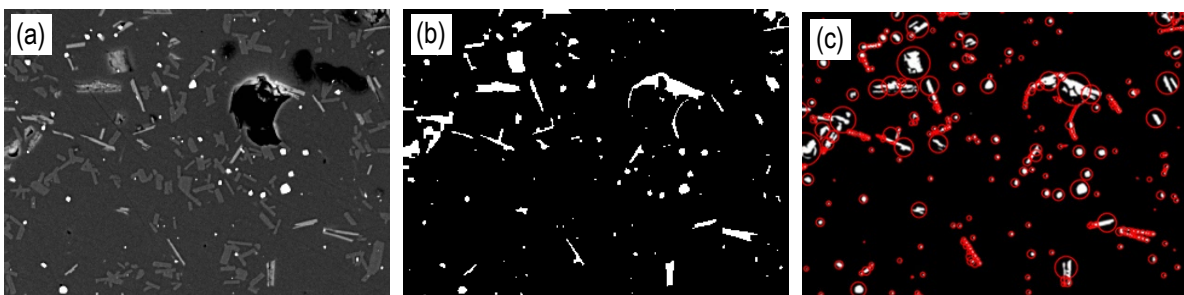


Figura 1. Imagem de teste: (a) original (MEV); (b) binarizada; e (c) Blob – DOG.

Logo, após operações morfológicas (uma dilatação e uma erosão) utilizando componentes conexas, pode-se obter as ROI (*Region of interest*), tendo assim regiões etiquetadas. Nele, houve 134 *blobs* reconhecidos (Fig. 2). Logo, esses *blobs* podem ser armazenados de forma crescente em relação ao tamanho para serem analisadas individualmente.

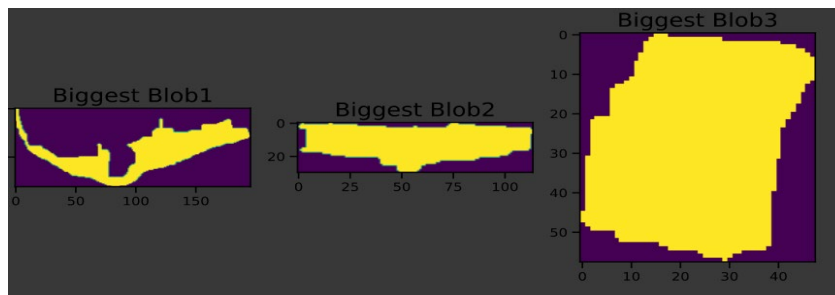


Figura 2. Os 3 maiores *blobs* identificados.

Dependendo da forma geométrica dos minerais que se está querendo analisar, podem ser selecionados ou eliminados os *blobs* que satisfazem ou não. Esses *blobs* são armazenados como máscaras. Além disso, pode-se aproveitar o módulo `reg.prop` da biblioteca `skimage` para assim criar uma *dataframe*, conforme a Fig 3.

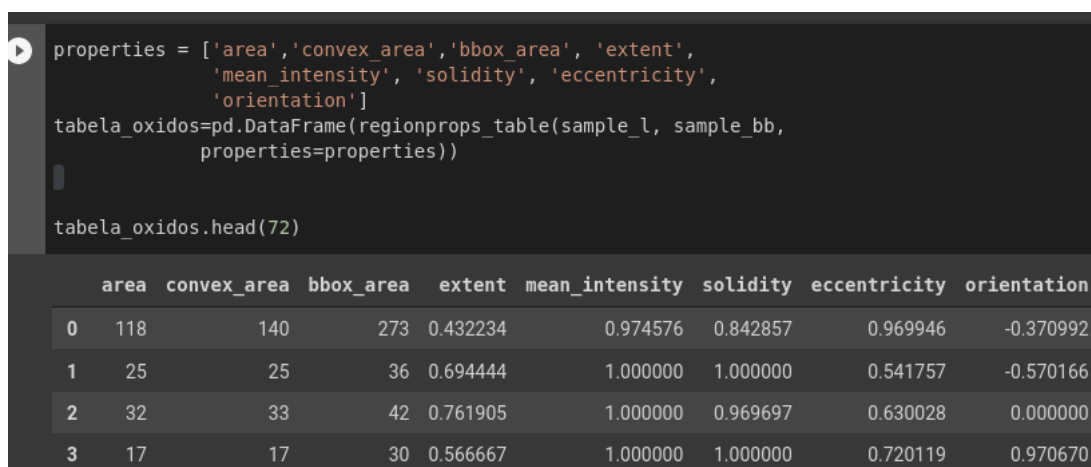


Figura 3. Propriedades dos *blobs* para identificar as fases de interesse e sua respectiva tabela.

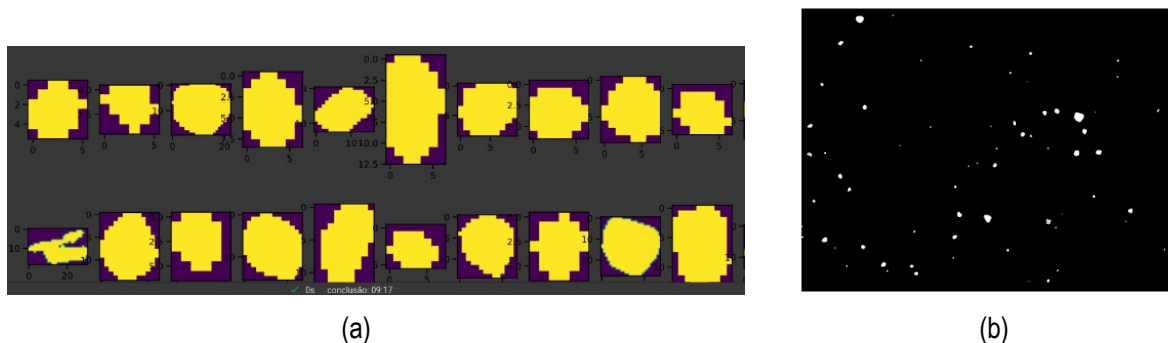


Figura 4. Segmentação dos óxidos: (a) 20 dos 84 *blobs* identificados na imagem teste; (b) imagem dos óxidos segmentados.

A Fig. 4 apresenta a segmentação dos óxidos. Logo, utilizando um módulo do skimage, pode-se quantificar o minério. Analogamente, pode ser feito para a biotita e o plagioclásio. Cabe ressaltar que esse método só segmenta um elemento por vez. Então, busca-se novas metodologias que sejam capazes de fazer a segmentação multiclasse, sempre considerando o custo computacional.

### 3.2. Segmentação com *deep learning*

O primeiro passo na tentativa de treinar um modelo de segmentação é preparar o *dataset*. Para isso, uma ferramenta chamada Labelme foi utilizada para gerar manualmente as máscaras de segmentação *ground truth*. Assim, na pasta *dataset* há um conjunto de imagens de 512x512 de formato jpg e as máscaras de formato png. Desde que se precisa segmentar as 4 fases (biotita, plagioclásio, óxidos, buraco/resina), teremos 4 classes. Cada classe tem um único ID na imagem segmentada, os valores dos pixels denotam a classe do pixel correspondente. Isso é um formato comum usado por muitos dos *datasets* e *keras segmentation*. Assim, classe0 = `_background_`, classe1 = biotita, classe2 = buraco, classe3 = óxidos, classe4 = plagioclásio, conforme mostrado na Fig. 5.

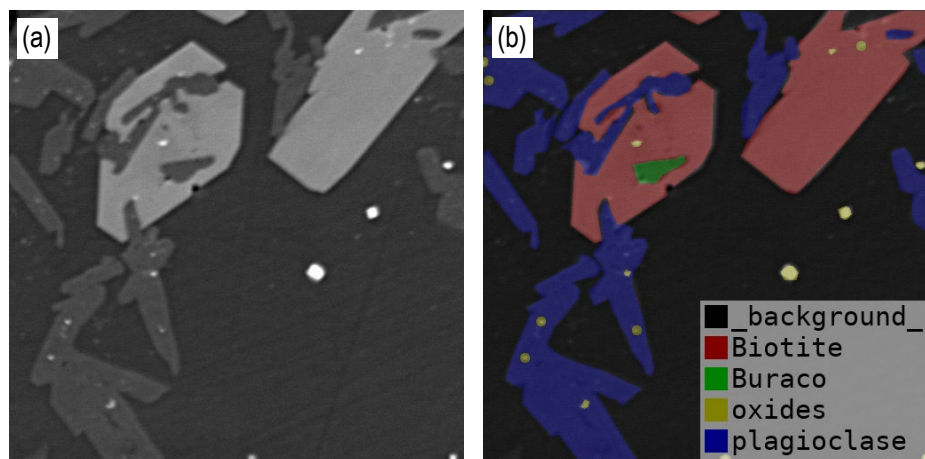


Figura 5. (a) Imagem de teste original; (b) imagem anotada.

Usualmente, modelos de segmentação baseados em *deep learning* são construídos sobre redes neurais convolucionais (CNN). Tais modelos, como ResNet, VGG ou MobileNet, são escolhidos para a rede base. Algumas camadas iniciais *deep learning* da rede neural base são usados no *encoder* e o restante da rede de segmentação é construída sobre ele. Para muitos dos modelos de segmentação, qualquer rede neural base pode ser usada. No nosso experimento, foi usado o modelo `vgg_unet`, o modelo base VGG 16 e o modelo de segmentação U-Net. Experimentalmente, foi comprovado que a U-Net pode ser usada para objetos de pequeno tamanho. Então, a pasta *dataset* foi dividida em 4 pastas, `data_train`, `data_test`, `annotation_train`, `annotation_test`. Nas duas primeiras, estão as imagens para treinamento e para teste, respectivamente; nas duas últimas, estão as anotações *ground truth* para treino e de teste.



O modelo U-Net foi construído com pré-requisitos mínimos: keras==2.3.1, tensorflow==2.1.0, keras\_application==1.0.8, image-classifiers==1.0.0 efficientnet==1.0.0, com uma base pré-treinada U-Net, acrescentando camadas para ajustar o shape do *input*, acrescentando 5 convolução 2D e seu respectivo *batchNormalization*.

#### 4. Resultados, discussão e considerações finais

O resultado do treinamento da rede se mostra na Fig. 6. Observe a diferença entre a máscara *input* dada na Fig. 5b e a imagem resultante na Fig. 6b. Percebe-se um resultado promissor do uso do *deep learning* para a identificação dos minerais, e, portanto, a quantificação.

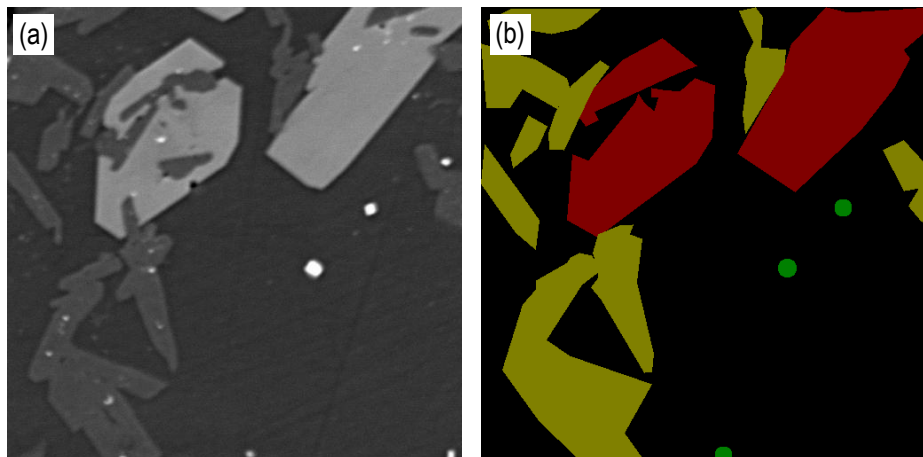


Figura 6. (a) Imagem usada para treinar a CNN; (b) imagem multiclasse segmentada resultante.

Como trabalho futuro, sugere-se o emprego de métodos *Data Augmentation*. A questão da escassez de dados para treinamento é crucial, particularmente nesse caso para a análise de fases que tenham formas irregulares e variadas. Além disso, sugere-se também experimentar técnicas de *Transfer Learning* a fim de generalizar a técnica para outras rochas e minérios.

#### 5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa PCI pela bolsa e ao CETEM por todo apoio.

#### 6. Referências Bibliográficas

FILIPPO, M.P.; GOMES, O.F.M.; COSTA, G.A.O.P.; MOTA, G.L.A. Deep learning semantic segmentation of opaque and non-opaque minerals from epoxy resin in reflected light microscopy images. **Minerals Engineering**, 2021.

KARIMPOULI, S.; TAHMASEBI, P.; SAENGER, E.H. Coal cleat/fracture segmentation using convolutional neural networks. **Nat. Resour. Res.** 2020, 29, 1675–1685.

# **Estudo de distribuição de tamanho de bolhas em células de flotação**

## **Bubble size distribution study in flotation cell**

**Paloma Serra Casagrande**  
Bolsista PCI, Eng. De Materiais, UFRJ.

**Hudson Couto**  
Supervisor, Eng. Químico, D. Sc.

### **Resumo**

A distribuição e o tamanho médio de bolhas são variáveis que possuem grande influência no processo de flotação, entretanto existem poucos estudos na literatura em sistemas trifásicos (água, ar e minério) devido a sua complexidade de medição e falta de métodos para determiná-la. Os espumantes têm um papel significativo no controle de bolhas e na estabilização da espuma. Dessa forma, este trabalho estudou a relação do minério com o reagente MIBC, visando desenvolver um procedimento para quantificar o espumante após o contato com o minério usando a espectrofotometria uv-vis. O comprimento de onda escolhido para medição de absorbância foi de 515 nm. A curva de calibração obtida foi adequada com um  $R^2$  de 0.9986. As perdas relativas de reagente MIBC foram de 16%, 10% e 15% para as concentrações de 10, 20 e 50 mg/L, respectivamente. Além disso, o acréscimo da etapa de aquecimento durante a reação colorimétrica gerou a diminuição dos valores de absorbância com o aumento do tempo de reação.

**Palavras chave:** Sistema trifásico, espumante, espectrofotometria.

### **Abstract**

The distribution and average bubble size are variables that have great influence on the flotation process however there are few studies in the literature on a three-phase system (water, air and ore) due to its measurement complexity and lack of methods to determine it. Frothers play a significant role in bubble control and foam stabilization. Thus, this work studied the relationship of the ore with the MIBC reagent, aiming to develop a procedure to quantify the frother after contact with the ore using UV-visible spectrophotometry. The wavelength chosen to measure absorbance was 515 nm. The standard curve obtained was adequate with an  $R^2$  of 0.9986. The relative losses of MIBC reagent were 16%, 10% and 15% for concentrations of 10, 20 and 50 mg/L, respectively. Furthermore, the addition of the heating step during the colorimetric reaction generated a decrease in absorbance values with increasing reaction time.

**Key words:** Three-phase system, frother, spectrophotometry.

## **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 em escala industrial. O tamanho de bolha e a distribuição de tamanho de bolhas (DTB) são dois 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. Diversos autores mencionam a importância de determinar o tamanho de bolhas em células de flotação, sendo a maior parte destas pesquisas focadas na determinação do tamanho da bolha em sistema bifásico (água e ar). Existem poucos trabalhos reportados na literatura em sistema trifásico (água, ar e minério) relacionado à sua complexibilidade da medição e a falta de métodos para determiná-la. Grau e Heiskanen (2005), Kuan e Finch (2010), 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.

Os espumantes têm um grande impacto no tamanho de bolhas, sendo utilizados na flotação visando melhorar a dispersão do ar em bolhas finas e para estabilização da espuma. Eles se acumulam preferencialmente na interface água/ar e interagem com moléculas coletoras adsorvidas em partículas sólidas na colisão partícula/bolha. De acordo com a literatura, o impacto dos espumantes no tamanho de bolha resulta da sua eficácia de evitar a coalescência das bolhas, assim, com o aumento da concentração do espumante o grau de coalescência diminui e em uma determinada concentração (concentração crítica de coalescência – CCC) a coalescência das bolhas é totalmente evitada. (GRAU et al., 2005).

## **2. Objetivos**

Este trabalho tem como propósito estudar o comportamento do espumante MIBC antes e após contato com minério por meio de um método colorimétrico adaptado. Será avaliada também a influência dos seguintes parâmetros: tempo de reação, acréscimo/ retirada da etapa de aquecimento e largura da cubeta de análise. Este estudo apresenta como objetivos específicos: desenvolvimento do método colorimétrico adaptado, obtenção das curvas padrão MIBC, preparação e análise das amostras minerais para os experimentos e quantificação do reagente MIBC após contato com minério.

## **3. Material e Métodos**

Para os estudos de determinação colorimétrica foi utilizado o reagente espumante MIBC (metil isobutil carbinol) fornecido pela Clariant. Foram analisadas soluções do MIBC nas concentrações de 2, 5, 10, 20 e 50 mg/L. Além disso, para a preparo das soluções, foram usados ácido sulfúrico como meio ácido e uma solução mista de água deionizada, ácido acético e salicilaldeído como indicador de cor.

Foi utilizado um minério sulfetado com cerca de 3.7% de cobre, composto principalmente por calcopirita. O minério originário da mina Sossego (Canãa dos Carajás, PA) foi homogeneizado, quarteado e armazenado em alíquotas de 1 kg, possuindo um  $P_{80}$  de 150  $\mu\text{m}$ . Os ensaios foram realizados em uma polpa com porcentagem de sólidos em torno de 30%.

A determinação de concentração dos espumantes foi realizada por meio da espectrofotometria uv-vis usando um espectrofotômetro DR6000 da HACH. Gélinas e Finch (2005) validaram a técnica colorimétrica para espumantes quando utilizado o salicilaldeído como indicador de cor. Nesse trabalho foi utilizado um procedimento baseado em Zangoi (2014) visando à otimização do processo, diminuindo a quantidade de etapas e o desperdício de reagentes.

O método colorimétrico adaptado consiste nas seguintes etapas: preparação das soluções-padrão em água deionizada, diluição das mesmas em ácido sulfúrico 3:1, reação colorimétrica com o indicador de cor (salicilaldeído 5% (v/v) em solução de ácido acético e água deionizada 1:1) na proporção de 100 para 1, aquecimento em bloco digestor durante 15 minutos à temperatura de 100°C, seguida por um banho de gelo. Para as amostras, o processo consiste no preparo das soluções de em água deionizada nas concentrações de 2-50 mg/L, promover contato das soluções com o minério no shaker durante aproximadamente 5 minutos, separar a solução do minério com uma centrífuga a 4500 rpm por 20 minutos, transferir o sobrenadante para um balão volumétrico e avolumar com ácido sulfúrico até a proporção 3:1 ácido sulfúrico, induzir a reação colorimétrica com o indicador de cor, aquecimento a 100°C durante 15 minutos e resfriamento em banho de gelo. As soluções só são retiradas do banho de gelo no momento da análise, que deve ser realizada no mesmo dia. Além disso, alguns parâmetros foram testados com o objetivo de melhorar o método: presença/ ausência de aquecimento das soluções seguido de rápido resfriamento, variação do tempo de reação e largura da cubeta usada no espectrofotômetro.

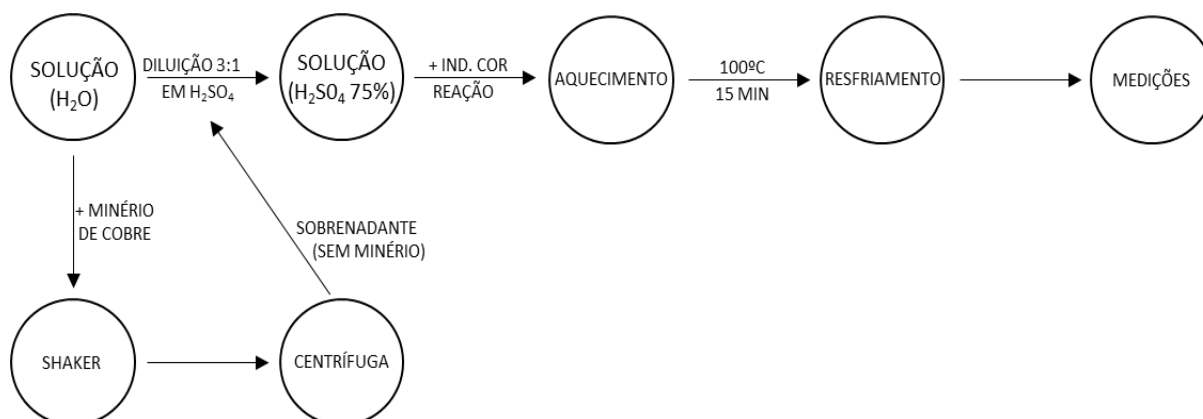


Figura 1. Fluxograma das etapas do método colorimétrico adaptado para soluções padrão (rota superior) e amostras (rota inferior)

#### 4. Resultados e Discussão

A curva de varredura mostra dois picos de absorvância, como é visto Zangoi (2014), e escolheu-se o comprimento de onda de 515 nm, referente ao segundo pico, para a obtenção das curvas de calibração do reagente MIBC. O zero da medição foi uma solução de ácido sulfúrico 75%, enquanto que o branco foi uma solução padrão MIBC "0 mg/L", ou seja, uma solução que não continha o espumante em questão e que foi submetida a todas as etapas do método colorimétrico descrito anteriormente. A Figura 3 apresenta duas curvas de calibração, variando a largura da cubeta de análise (L). No primeiro caso (L = 1 cm), foi obtida uma curva de calibração adequada com um R<sup>2</sup> de 0.9986, ao substituir os valores de absorvância obtidos para as amostras após contato com minério na equação da reta referente a esse parâmetro, calculou-se o valor real de concentração medido e a partir disso, obteve-se uma perda relativa de 16%, 10% e 15% para as concentrações de 10, 20 e 50 mg/L (Tabela 1). Para as concentrações menores, não houve perda, entretanto, essa parte da curva estava localizada entre os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) da técnica, de modo que os valores ali obtidos não podem ser considerados para análise. No segundo caso (L = 5 cm), também foi obtida uma reta adequada com um R<sup>2</sup> de 0.9903 e os valores de LD e LQ ficaram abaixo do valor da menor concentração de amostra a ser analisada (2 mg/L).

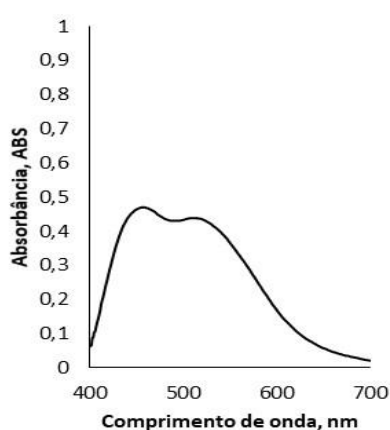


Figura 2. Curva de varredura da solução padrão MIBC 10 mg/L.

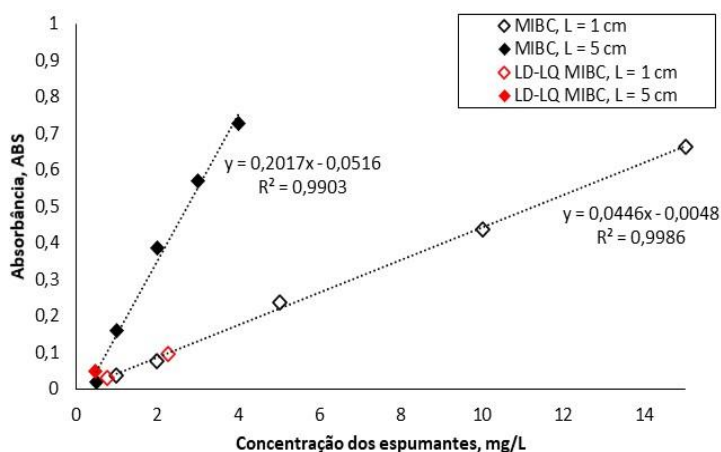


Figura 3. Curvas de calibração do espumante MIBC em 515 nm.

Tabela 1. Determinação colorimétrica das concentrações de 2 -50 mg/L de espuma MIBC após contato com minério de cobre

Conc. Inicial, mg/L	Conc. Diluída (÷4), mg/L	Absorbância, ABS	Conc. Diluída Real, mg/L	Conc. Inicial Real, mg/L	Perda, mg/L	Perda Relativa
2.0	0.5	0.019333333	0.503129	2.012515	-0.01252	-1%
5.0	1.25	0.053666667	1.248692	4.994768	0.005232	0%
10.0	2.5	0.093333333	2.110071	8.440283	1.559717	16%
20.0	5.0	0.202666667	4.484291	17.93716	2.062835	10%
50.0	12.5	0.485333333	10.62252	42.49008	7.509921	15%

Tabela 2. Limites de detecção e de quantificação da técnica, calculados a partir dos desvios padrão das soluções “branco”.

Largura da cubeta, cm	Limite de Detecção, mg/L	Limite de Quantificação, mg/L
1	0.755	2.265
5	0.162	0.486

A evolução dos espectros de absorção da solução MIBC 10 mg/L em função do tempo de aquecimento, variando de 5 a 50 minutos, mostrou que a intensidade da banda diminuiu com o aumento do tempo de aquecimento, de modo que é possível supor que o composto térmico relativo a esta banda estava sendo decomposto e outros estavam se formando. Na Figura 4 têm-se o gráfico de duas curvas analíticas de absorbância do MIBC 10 mg/L no comprimento de onda de 515 nm em função do tempo de reação considerando a presença e ausência das etapas de aquecimento e rápido resfriamento. Observou-se que, quando há aquecimento, maiores tempos de reação geraram menores valores de absorbância para uma mesma concentração de MIBC, até que foi alcançado um platô de estabilidade, enquanto que o contrário ocorreu para o experimento com ausência de aquecimento, ou seja, maiores tempos de reação geraram maiores valores de absorbância. Zangoi et al. (2016) apresentou dados semelhantes de crescimento até uma constante para outros espumantes. Também é importante destacar que quanto mais próximo desse platô, menor será a diferença entre os valores de absorbância para diferentes tempos próximos e conseqüentemente, menores serão os erros nas medições. Assim, visando menores erros, mas ainda mantendo os menores tempos possíveis, é sugerido um tempo mínimo de reação de 15 minutos (variação menor que 5% em 5 minutos) e um tempo mais confortável de 40 minutos (variação menor que 5% em 10 minutos) quando feito o método com a etapa de aquecimento. Já para a etapa sem aquecimento, obteve-se que, com um tempo de reação de 30 minutos, é possível alcançar uma variação entre medições menor que 5% em 10 minutos (Figura 5). Observou-se também que concentrações menores de soluções padrão de MIBC tendem a alcançar valores mais constantes em tempos menores.

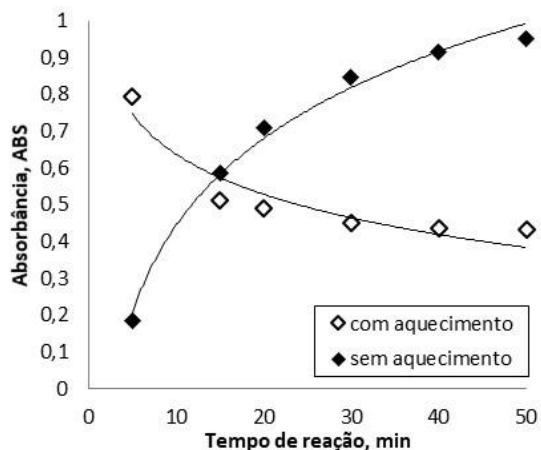


Figura 4. Curva analítica em função do tempo de reação (MIBC 10 mg/L em 515 nm).

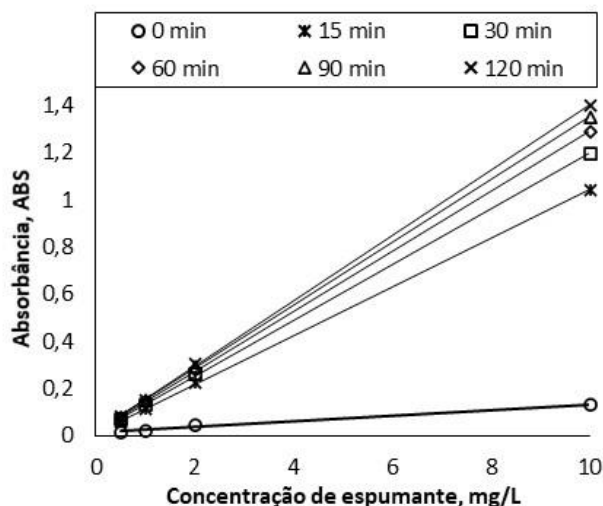


Figura 5. Curva de calibração do espumante MIBC em 515 nm para diferentes tempos de reação.

## 5. Conclusão

Esse trabalho desenvolveu um método colorimétrico adaptado para a determinação do espumante MIBC após contato com amostra mineral, analisando a influência de parâmetros como a presença da etapa de aquecimento, tempo de reação e largura da cubeta de análise. Com etapa de aquecimento, obtiveram-se valores de absorbância menores com o aumento do tempo de reação e o tempo mínimo sugerido é de 15 minutos. Ao contrário, sem a etapa de aquecimento, maiores tempos de reação geraram maiores absorbâncias para uma mesma concentração, até que se alcançasse um platô; além disso, concentrações maiores demoraram mais para alcançar as constantes e é sugerido um tempo mínimo de 30 minutos. Soluções de MIBC apresentaram perdas relativas de 16%, 10% e 15% de espumante para as concentrações de 10, 20 e 50 mg/L, respectivamente, após contato com minério de cobre.

## 6. Agradecimentos

Agradeço ao meu supervisor Hudson Couto pelo apoio, aos servidores da COAM pelo suporte, em especial Andrey Linhares, ao CNPQ pelo fornecimento de bolsas e ao CETEM pela infraestrutura.

## 7. Referências Bibliográficas

GÉLINAS, S.; FINCH, J.A. Colorimetric determination of common industrial frothers. **Minerals Engineering**, v.18, p.263-266, 2005.

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.

KUAN, S.H.; FINCH, J.A. Impact of talc on pulp and froth properties in F150 and 1-pentanol frother systems. **Minerals Engineering**, v.23, p.1003-1009, 2010.

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.

ZANGOUI, A. **Development and applications of frother analysis in flotation cells**. 2014. 175p. Dissertação (Doutorado) – Department of Mining and Materials Engineering, McGill University, Montreal (Canada).

ZANGOUI, A.; GOMEZ, C.O.; FINCH, J.A. Frother analysis in flotation circuits: Refinement of a colorimetric technique. **Minerals Engineering**, v.93, p.41-49, 2016.



# **Levantamento de resíduos e rejeitos e o potencial de diversificação de produtos da atividade mineral na Região Centro-Oeste para agrominerais**

**Patrick dos Santos Alves**  
Bolsista PCI, Técnico Químico

**Marisa Bezerra de Mello Monte**  
Supervisora, Engenheira Química, Dra.

## **Resumo**

Este estudo caracterizou 46 amostras de subprodutos gerados por diferentes mineradoras frente às especificações e requisitos mínimos estabelecidos na Instrução Normativa nº 5 do MAPA para remineralizadores de solo. Em relação à especificação quanto à natureza física, 10 amostras obtiveram a maior parte do percentual em massa de suas partículas entre farelo e filler 16 a 40%; 11 amostras apresentaram percentuais que variam entre 1 a 100% da massa das partículas como pó ( $100\% < 2,0\text{mm}$ ; mínimo  $70\% < 0,84\text{mm}$ ; mínimo  $50\% < 0,3\text{mm}$ ), apresentando percentuais em massa entre 97 a 100%; e somente 01 amostra foi enquadrada como 100% farelado ( $100\% < 4,8\text{mm}$ ; mínimo  $80\% < 2,8\text{mm}$ ; máximo  $25\% < 0,84\text{mm}$ ). Considerando os critérios de soma de bases (CaO, MgO, K<sub>2</sub>O) e teor de óxido de potássio (K<sub>2</sub>O), 11 amostras encontraram-se dentro das especificações estabelecidas. Com relação ao critério de teor de quartzo (SiO<sub>2</sub>), foi possível identificar que 13 amostras encontraram-se dentro da especificação. Para o critério teores de elementos potencialmente tóxicos, a grande parte, 20 amostras, não apresentaram concentrações acima do estabelecido, somente 03 amostras apresentaram valores acima do estabelecido, uma delas para Hg (0,174 ppm) e as outras duas para As (3403 e 2154 ppm).

**Palavras chave:** Caracterização, resíduos, remineralizadores

## **1. Introdução**

Os remineralizadores passaram a ser considerados insumos com grande potencial de uso na agroindústria, já que por muitas vezes podem substituir e/ ou serem utilizados de forma conjunta com os fertilizantes concentrados, o que pode acarreta na perda de boa parte da dependência sobre eles. Portanto, é extremamente necessário o conhecimento de suas características físico-químicas e mineralógicas. De acordo com a Instrução Normativa nº 5 de 2016, os remineralizadores devem apresentar algumas especificações e garantias mínimas, dentre estas, pode-se destacar: (i) ter especificação quanto a sua natureza física, ou seja, sua granulometria (filler, pó ou farelo); (ii) a soma de bases (CaO, MgO, K<sub>2</sub>O) deve ser igual ou superior a 9% (p/p); (iii) teor de óxido de potássio (K<sub>2</sub>O) igual ou superior a 1% (p/p); (iv) teor de quartzo (SiO<sub>2</sub>) livre superior a 25% (v/v); (v) teores de elementos potencialmente tóxicos para: As < 15 ppm, Cd < 10 ppm, Hg < 0,1 ppm, Pb < 200 ppm (Brasil, 2016).

## 2. Objetivos

O presente estudo tem por objetivo geral a caracterização tecnológica de 46 resíduos provenientes de mineradoras localizadas na região Centro-Oeste frente aos requisitos especificados pela Instrução Normativa nº 5 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) para possível uso como remineralizadores.

## 3. Material e Métodos

A Figura 01 mostra a sequência metodológica utilizada como a finalidade de classificação dos resíduos em relação a sua distribuição granulométrica; análise do teor de óxidos; análise de quartzo; e análise da concentração dos principais elementos químicos.

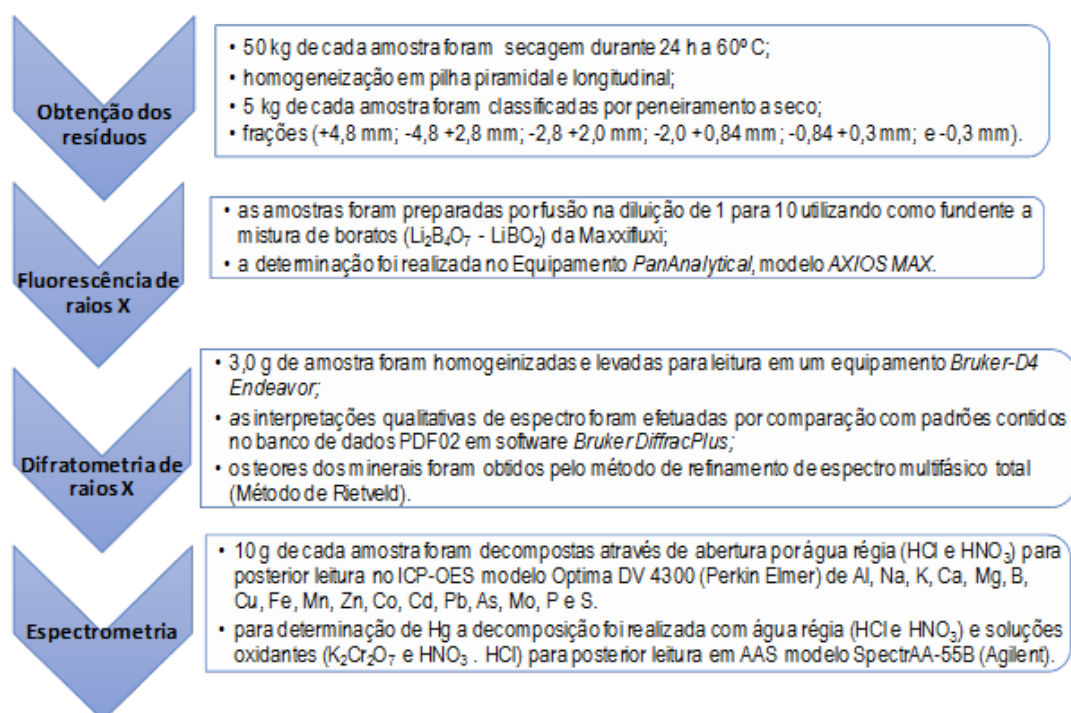


Figura 1. Sequência metodológica para classificação em relação a sua distribuição granulométrica; análise do teor de óxidos; análise de quartzo; e análise da concentração dos principais elementos químicos dos resíduos.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1 Análise Granulométrica

A Tabela 01 mostra de uma maneira aproximada os percentuais em massa das partículas de cada amostra que se enquadram na especificação de natureza física estabelecida pela Instrução Normativa nº 5 do MAPA.

Tabela 1. Percentuais em massa (p/p) e especificação de natureza física das partículas de cada amostra.

Amostra	Especificação de Natureza Física			Amostra	Especificação de Natureza Física			Amostra	Especificação de Natureza Física		
	Farelo	Pó	Filler		Farelo	Pó	Filler		Farelo	Pó	Filler
1			98%	17	48%		26%	33			2%
2	48%		34%	18		100%		34			11%
3	53%		21%	19			41%	35			10%
4	47%		40%	20			100%	36			26%
5			45%	21			21%	37	70%		17%
6			89%	22		99%		38		100%	
7	53%		30%	23		98%		39			6%
8		99%		24		1%		40			13%
9	63%		27%	25			11%	41			15%
10		98%		26			33%	42	70%		16%
11			94%	27		99%		43		98%	
12			57%	28		91%		44	71%		16%
13	64%		27%	29			21%	45			8%
14			100%	30			41%	46			98%
15	100%			31			17%				
16		97%		32			2%				

#### 4.2. Fluorescência de raios X

Na Tabela 02 são apresentados os valores percentuais obtidos das especificações soma de bases e teor de K<sub>2</sub>O para as diferentes amostras dos resíduos.

Tabela 2. Percentuais da soma de bases-SB (CaO+MgO+K<sub>2</sub>O) e de teor de K<sub>2</sub>O nas amostras.

Amostra	Teor (%)		Amostra	Teor (%)		Amostra	Teor (%)		Amostra	Teor (%)	
	SB	K <sub>2</sub> O		SB	K <sub>2</sub> O		SB	K <sub>2</sub> O		SB	K <sub>2</sub> O
1	8,81	4,27	13	17,23	0,93	25	47,5	0,25	37	18,04	0,42
2	7,11	3,2	14	0,71	0,54	26	38,2	0,22	38	18,08	0,42
3	33,54	7,75	15	40,54	1,25	27	9,33	3,18	39	37,95	3,97
4	5,65	4,97	16	14,15	12,64	28	9,71	2,53	40	38,88	3,38
5	14,52	1,94	17	12	11,5	29	5,7	4,9	41	51,44	0,14
6	9,8	3,23	18	11,11	10,3	30	6,38	4,95	42	17,41	0,67
7	7,83	2,5	19	47,12	0,18	31	41,4	1,06	43	18,29	0,42
8	15,68	1,18	20	4,31	3,44	32	29,1	0,17	44	17,89	0,38
9	14,77	1,42	21	1,03	0,92	33	28,8	0,12	45	51,1	0,74
10	14,44	1,1	22	4,64	3,32	34	43,9	0,01	46	50,45	0,64
11	14,55	1,18	23	5,63	3,62	35	33,3	0,52			
12	9,68	0,02	24	5,19	2,92	36	17,9	0,64			

#### 4.3. Difractometria de raios X

A Tabela 03 mostra os teores de SiO<sub>2</sub> livre contido nos subprodutos. O quartzo é relativamente estável, intemperizando-se muito lentamente. Portanto, não é considerado uma fonte disponível de ácido silícico (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> ou Si(OH)<sub>4</sub>).

**Tabela 3.** Teores de SiO<sub>2</sub> livre (quartzo) nas amostras.

Teor (%)	Amostra															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO <sub>2</sub>	34,5	30,8	2,5	44,7	11,9	31,1	34,8	0,9	3,1	6,4	0,7	81,2	1,9	32,7	12,5	2,1
Teor (%)	Amostra															
	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
SiO <sub>2</sub>	1,6	0,9	10,9	53,4	84,5	46,5	46,2	30,9	3,5	20,4	32,8	28,5	36,5	39,1	18,6	11,5
Teor (%)	Amostra															
	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46		
SiO <sub>2</sub>	1	5,7	25	2,5	1,3	1,2	8	3,6	0,4	0,3	1,6	1,9	3,8	4,8		

#### 4.4. Espectrometria de Emissão Óptica

A Tabela 04 mostra a composição elementar das amostras de subprodutos das mineradoras separados por elementos tóxicos.

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

Amostra	Elementos (ppm)				Amostra	Elementos (ppm)				Amostra	Elementos (ppm)				Amostra	Elementos (ppm)			
	Tóxicos					Tóxicos					Tóxicos					Tóxicos			
	Hg	Cd	As	Pb		Hg	Cd	As	Pb		Hg	Cd	As	Pb		Hg	Cd	As	Pb
1	<0,05	0,06	<1,0	5,9	13	<0,05	0,05	<1,0	0,8	25	<0,05	0,06	1	3,4	37	<0,05	0,02	<1,0	1,9
2	<0,05	0,03	<1,0	3,5	14	0,174	0,02	14	10,1	26	<0,05	0,34	3	4,1	38	<0,05	0,01	<1,0	1,8
3	<0,05	0,02	<1,0	2	15	<0,05	0,03	4	8	27	<0,05	0,23	2	17,1	39	<0,05	0,75	11	104
4	<0,05	0,15	17	3,1	16	<0,05	0,1	1	5,9	28	<0,05	0,11	2	8,3	40	<0,05	2,96	21	245
5	<0,05	0,02	<1,0	6	17	<0,05	0,14	1	10,4	29	<0,05	0,05	6	8,6	41	<0,05	2,48	5	162
6	<0,05	0,12	2	4,3	18	<0,05	0,17	<1,0	10,8	30	<0,05	0,06	32	9,8	42	<0,05	0,06	<1,0	5,3
7	<0,05	0,1	2	3,9	19	<0,05	0,24	<1,0	2,9	31	<0,05	0,1	10	2,4	43	<0,05	0,03	1	1,9
8	<0,05	0,06	<1,0	1,7	20	<0,05	0,08	2	4,7	32	<0,05	0,06	4	2,7	44	<0,05	0,02	<1,0	1,9
9	<0,05	0,06	<1,0	1,2	21	<0,05	0,01	2	2,6	33	<0,05	0,04	8	2,4	45	<0,05	0,01	1	1,8
10	<0,05	0,09	<1,0	1	22	<0,05	1,8	3403	66,9	34	<0,05	<0,01	3	0,5	46	<0,05	0,01	<1,0	1,6
11	<0,05	0,08	<1,0	2	23	<0,05	1,45	2154	43	35	0,113	0,52	9	12,3					
12	0,077	0,42	2	27,9	24	<0,05	0,04	<1,0	6,7	36	<0,05	0,02	<1,0	1,9					

#### 5. Conclusão

Pode-se concluir que 10 amostras encontram-se com a maior parte do percentual em massa de suas partículas entre farelo e filler; 24 amostras apresentam percentuais que variam entre 16 a 40% da massa das partículas como filler; 11 amostras enquadram-se como pó, apresentando percentuais em massa entre 1 a 100%; e somente a amostra 15 enquadrou-se na especificação como 100% farelo. Após o primeiro critério de soma de bases (CaO, MgO, K<sub>2</sub>O) e teor de óxido de potássio (K<sub>2</sub>O), 15 amostras encontram-se dentro das especificações estabelecidas, 26 amostras apesar de não apresentarem os valores de soma de bases  $\geq 9\%$ , encontram-se com seus teores de K<sub>2</sub>O  $\geq 1\%$  e 12 amostras apresentam com comportamento inverso, os valores de soma de bases estão  $\geq 9\%$ , mas os teores de K<sub>2</sub>O estão  $< 1\%$ . Com relação ao critério de teor de quartzo (SiO<sub>2</sub>), foi possível identificar que 28 amostras encontram-se dentro da especificação, ou seja, com os teores de quartzo  $< 25\%$ . No critério teores de elementos potencialmente tóxicos, a grande parte, 41 amostras, não apresentaram concentrações acima do estabelecido, somente 05 amostras apresentaram valores acima do estabelecido, duas delas para Hg (0,174 e 0,113 ppm) e as outras três para As (17, 3403 e 2154 ppm).

## **6. Referências Bibliográficas**

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

# **Avaliação da eficiência do tratamento de impermeabilização de rochas quartzíticas: um estudo de caso.**

## **Performance evaluation of the waterproofing treatment of quartzitic rocks: a case study**

**Phillipe Fernandes de Almeida**  
Bolsista PCI, Tecnólogo em R.O., D.Sc.

**Francisco Wilson Hollanda Vidal**  
Supervisor, Eng. de Minas, D. Sc.

**Leonardo Luiz Lyrio da Silveira**  
Co-supervisor, Geólogo, D. Sc.

### **Resumo**

A principal característica do setor de rochas ornamentais é a estética dos seus materiais, que é preservada com impermeabilizantes para a proteção contra as intempéries do ambiente em que é instalada. A diversidade física e química das rochas comercializadas atualmente faz com que a orientação das melhores práticas deste tratamento seja particularizada para cada tipo rochoso, o que não ocorre na indústria de forma técnica e científica. Neste sentido, o presente trabalho apresenta uma sistemática de avaliação da efetividade de impermeabilização de uma rocha quartzítica com diferentes produtos utilizados pela indústria, por meio de ensaios de resistência ao manchamento e ao ataque químico, bem como a determinação do ângulo de contato estático das superfícies impermeabilizadas. A partir dos ensaios laboratoriais foi possível determinar satisfatoriamente os produtos com melhor desempenho em cada teste, comprovando que as técnicas utilizadas tem potencial para balizar as escolhas de produtos para cada tipo de rocha avaliada.

**Palavras chave:** Impermeabilizantes, ângulo de contato estático, manchamento, ataque químico.

### **Abstract**

The dimension stone sector is guided by the rocks aesthetics, which are preserved with waterproofing products. The physical and chemical diversity of the rocks commercialized today imply that the best practices for this treatment are guided by each type of rock, which does not occur in the industry in a technical and scientific approach. In this sense, the present work presents a systematic evaluation of the waterproofing effectiveness of a quartzitic rock with different products used by the industry, through staining and chemical attack resistance tests, as well as the determination of the static contact angle of waterproofed surfaces. By laboratory tests, it was possible to satisfactorily determine the products with the best performance in each test, proving that the techniques used have the potential to guide the products selection for each type of rock evaluated.

**Key words:** Waterproofing, static contact angle, staining, chemical attack.

## 1. Introdução

O setor de rochas ornamentais é um segmento industrial guiado principalmente por tendências estéticas do mercado consumidor. Os padrões cromáticos, texturais e estruturais encontrados nas rochas, as distinguem de outros materiais utilizados na ornamentação e revestimento de obras civis. Por se tratarem de produtos formados em processos geológicos particulares, apresentam propriedades físicas e químicas próprias e distintas entre cada tipo litológico. A penetração de líquidos no substrato das rochas, devido a sua porosidade natural, pode ocasionar a perda de seu padrão original, como a descoloração e manchamento, o que descaracteriza severamente a beleza da rocha, com prejuízos econômicos para as empresas e perda de credibilidade frente a outros materiais, tais como: cerâmica, materiais aglomerados, dentre outros. A impermeabilização das rochas, quando bem empregada, impede que este fato ocorra. Nota-se, atualmente, uma literatura bem consolidada quanto à utilização de produtos óleo-hidro repelentes em monumentos feitos com rochas. Porém é evidente a falta de pesquisas sobre o processo de proteção destes materiais ainda na fase de beneficiamento, principalmente relacionando a forma de tratamento e o produto aplicado nos tipos rochosos. Esse fato, somado com a diversidade litológica das rochas comercializadas pelo setor, faz com que esta prática seja feita de forma empírica, realizada em todos os materiais de forma padronizada.

Dentre os tratamentos mais atuais utilizados na preservação de rochas ornamentais para revestimento, estão a aplicação de produtos hidrofugantes e anti-incrustantes. Segundo Ferri et al. (2011) os produtos comumente aplicados como revestimentos hidrofóbicos são compostos a base de silicone, acrílicos, polímeros fluorados, siloxanos, fluoropoliéteres, além de compósitos feitos com nanopartículas. Uma das maneiras de se medir a molhabilidade de um líquido sobre uma superfície sólida é por meio do ângulo de contato entre as superfícies. Quanto menor for o ângulo de contato, maior é a interação entre as superfícies e maior é a molhabilidade (PRAKASH et al., 2017).

Diante do processo industrial exposto e dos desafios a serem superados pela indústria de rochas ornamentais, a pesquisa aqui apresentada tem como pretexto a avaliação de desempenho de impermeabilizantes utilizados pela por esse setor produtivo. Tais testes foram feitos em escala piloto para um tipo de rocha com acabamento polido, para a determinação do produto com melhor desempenho de proteção superficial. Trata-se de um estudo de caso, inserido dentro de um projeto de inovação tecnológica para o setor privado, que será base para a abrangência da metodologia aqui empregada, para outros tipos litológicos e com outros acabamentos superficiais. Neste estudo foi avaliado o desempenho de impermeabilizantes em uma demão de aplicação, diferente ao praticado na indústria, onde é utilizado duas demãos, com o intuito de se saber se essa quantidade seria suficiente para proteger satisfatoriamente as rochas.

## 2. Objetivos

Avaliar o desempenho de impermeabilizantes utilizados na indústria de rochas ornamentais por meio de ensaios tecnológicos de resistência ao manchamento, resistência ao ataque químico e pela determinação do ângulo de contato estático.

### 3. Material e Métodos

Para realização dos ensaios foi selecionada uma rocha com acabamento polido, classificada petrograficamente como sericita quartzito, com percentual de absorção d'água de 0,16%. Os corpos de prova testados foram preparados com dimensões de 200 x 200 mm, com espessuras comerciais variando de 20 a 30 mm.

Os ensaios executados foram: determinação do ângulo de contato estático – (BS EN 15802:2009), ensaios de resistência ao manchamento (NBR13818, adaptada) e o ensaio de resistência ao ataque químico (NBR16596-17, adaptada), nas amostras antes e após o tratamento, bem como uma amostra de controle, a qual não recebeu nenhum tratamento, denominada no estudo como natural. Foram utilizados copos de acrílicos com 10 ml, para confinamento dos agentes manchantes sobre as amostras. Foram adotados os seguintes agentes manchantes: óleo de soja, limão, refrigerante de cola e vinho tinto, nos intervalos de 72, 48, 24 e 6 horas. Nos ensaios de resistência ao ataque químico foram utilizados os agentes indicados pela norma citada.

Em cada amostra foram realizadas cinco medidas de cor com o equipamento espectrofotômetro *Garner BYK Spectro Guide*, no centro das áreas analisadas, antes e depois dos ensaios, feitas no mesmo ponto. Foi adotado o sistema de cor CIElab, que consiste na avaliação de cor entre três planos. O eixo  $L$  indica a luminosidade, o  $a$  e  $b$  são as coordenadas cromáticas (variação entre o vermelho e o verde, e entre o amarelo e azul, respectivamente). A diferença cromática das amostras, determinada pela mudança total de cor ( $\Delta E$ ), medida antes e após os ensaios de manchamento e ataque químico, é obtida pela equação (1).

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2} \quad (1)$$

Onde:  $\Delta a = a_{\text{final}} - a_{\text{inicial}}$ ,  $\Delta b = b_{\text{final}} - b_{\text{inicial}}$ ,  $\Delta L = L_{\text{final}} - L_{\text{inicial}}$

As medições do ângulo de contato estático foram realizadas com o uso de uma câmera CANON T3 e o Software *EOS Utility* para a captação de imagens, uma micropipeta com gotas de 60  $\mu\text{m}$ , nas amostras antes e após o tratamento. O ângulo de contato  $\theta$ , em graus, formado pela superfície do corpo de prova e a tangente à gota d'água no ponto de contato, foi medido com o auxílio do software *Meazure*. O ângulo de contato foi obtido por meio da média de 15 medidas em cada corpo de prova, usando a equação 2

$$\theta = 2\arctg(2h/d) \quad (2)$$

Onde:

$d$  = diâmetro de contato na superfície, em mm;  $h$  = altura, em mm;  $\theta$  = ângulo de contato estático, em graus.

Foram utilizados três impermeabilizantes comerciais, denominados aqui como A, B e C, nas quantidades de 45, 35 e 50 ml/m<sup>2</sup>, respectivamente, conforme indicação dos fabricantes. Após a aplicação e cura dos produtos, foram realizadas medidas de cor e do ângulo de contato, seguido dos ensaios de manchamento e de ataque químico. Após os ensaios repetiram-se todas as medidas. Cabe ressaltar que na indústria são realizadas aplicações de duas demãos impermeabilizantes nas rochas. Os ensaios aqui descritos foram realizados com aplicação de 1 demão dos produtos, para avaliação da efetividade desta escolha em ensaios futuros.



#### 4. Resultados e Discussão

Os resultados apresentados a seguir são referentes ao desempenho final das amostras tratadas com os impermeabilizantes e das amostras sem nenhum tratamento. Na Figura 01 são apresentados os resultados finais de alteração cromática total ( $\Delta E$ ) de todas as amostras nos ensaios de resistência ao manchamento, expressos pela média final de todos os tempos utilizados.

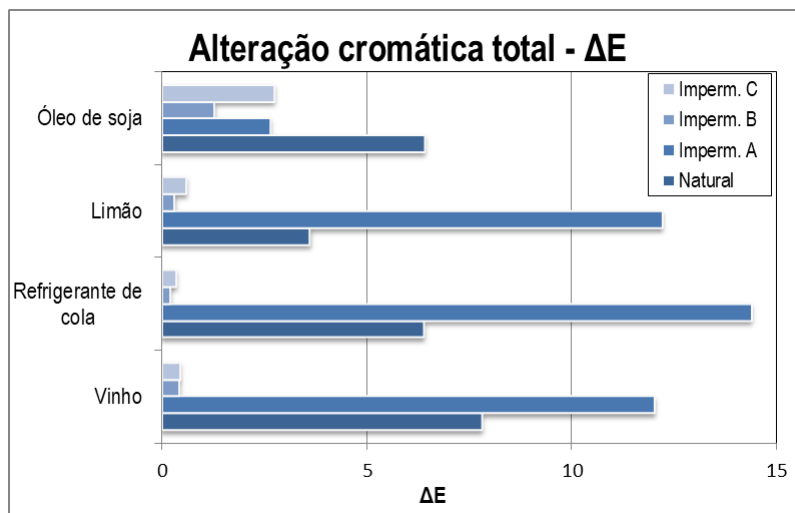


Figura 1. Alteração cromática média dos tempos utilizados pelos ensaios de manchamento.

Nota-se claramente o melhor desempenho no ensaio de manchamento com o tratamento utilizando o impermeabilizante B em todos os produtos manchantes testados, resultado na menor variação total de cor ( $\Delta E$ ). Em comparação aos ensaios realizados com a rocha natural (sem tratamento), o impermeabilizante C também apresentou um ganho significativo na resistência ao manchamento da rocha. Para o impermeabilizante A, a variação total de cor foi superior à amostra natural. Tal fato indica a necessidade de se investigar os parâmetros de absorção d'água e porosidade de todas as amostras ensaiadas, para a avaliação da relação entre essas propriedades e a suscetibilidade ao manchamento.

Esse estudo é de caráter preliminar e visa basicamente a determinação do melhor desempenho entre os impermeabilizantes testados. No entanto, ainda se faz necessário a avaliação do desempenho dos produtos com menores resistências ao manchamento e ao ataque químico, em testes com aplicação duas demãos, o que é indicado pela prática industrial. Para isto serão realizados ensaios futuros para comparação com os resultados aqui obtidos.

As figuras 2 e 3 apresentam os resultados finais dos ensaios de ataque químico para todos os tratamentos utilizados e para as rochas em estado natural.

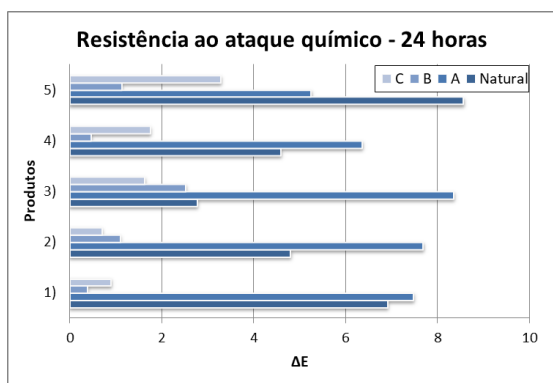


Figura 2. Alteração cromática dos pontos ensaiados com os produtos: (1) ácido clorídrico 3%, (2) ácido clorídrico 18%, (3) hidróxido de potássio 30g/l, (4) hidróxido de potássio 100g/l e (5) água destilada.

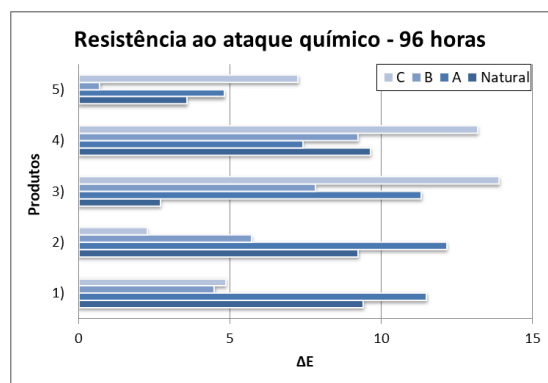


Figura 3. Alteração cromática dos pontos ensaiados com os produtos: (1) ácido acético 3%, (2) ácido cítrico 100 g/l, (3) ácido láctico 5%, (4) Cloreto de amônio 100g/l e (5) hipoclorito de sódio 20mg/l

Em relação aos ensaios de resistência ao ataque químico, nota-se também um bom desempenho do impermeabilizante B para a maioria dos agentes químicos utilizados no tempo de 24 horas, com exceção à resistência ao ácido clorídrico e ao hidróxido de potássio. O impermeabilizante C também mostrou um desempenho satisfatório no tempo de 24 horas, bem abaixo do encontrado no ensaio com a rocha natural. Para o tempo de 96 horas, os resultados não foram semelhantes ao tempo menor. O impermeabilizante C apresentou a menor resistência, e de forma análoga, o impermeabilizante B apresentou os melhores resultados para os produtos 1, 2 e 5. Ressalta-se que o tempo de 96 horas é bem agressivo para o ataque químico das rochas. Soma-se a isto, o fato dos agentes químicos serem dispostos nas amostras de forma confinada. A avaliação da molhabilidade das amostras por meio do ensaio de ângulo de contato estático é sumarizada na Figura 4.

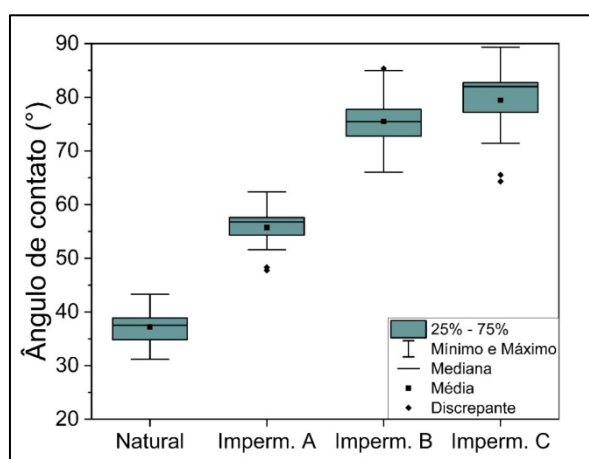


Figura 4. Resultado final da determinação do ângulo de contato estático.

Os maiores valores do ângulo de contato estático foram obtidos pelos tratamentos com os impermeabilizantes B e C, com médias de 75 e 79 graus, e um desvio padrão de 5,5 e 6,6, respectivamente. Para os dois casos notam-se um incremento na repelência da água de cerca de 50 %, quando comparado aos valores encontrados na rocha natural, que apresentou uma média de 37 graus. Dados da literatura sobre esses parâmetros, como no

estudo de Ferri et al. (2011), mostram ângulos de contato para uma rocha sem tratamento de 30 graus e para uma rocha tratada em média de 130 graus. Todavia, a realização do tratamento das superfícies com apenas uma demão, para esse ensaio, mostrou-se eficiente do ponto de vista de comparação entre desempenhos, porém, ainda se faz necessário a realização deste ensaio com a aplicação de duas demãos de impermeabilizantes, para avaliar a possibilidade de incremento da hidrofobicidade da superfície.

## 5. Conclusão

A condução dos ensaios de acordo com a metodologia proposta foi satisfatória para a definição do impermeabilizante com melhor desempenho, mostrando que esta pode ser abrangida para outras rochas e com outros acabamentos. Cabe ressaltar que, a avaliação repelência de líquidos superficiais por meio das medidas do ângulo de contato estático é instantânea. Neste sentido, faz-se necessário a avaliação deste parâmetro ao longo do tempo, conforme relatado nas literaturas disponíveis atualmente. Os resultados mais satisfatórios foram obtidos pelos ensaios de resistência ao manchamento, visto que essa avaliação é a que mais se aproxima ao manchamento provocado pelo uso no ambiente construído das obras civis. No entanto, os ensaios de resistência ao ataque químico podem ser balizadores na definição do desempenho de impermeabilizantes quando se trata de situações mais severas de solicitações da superfície da rocha. Por fim, os ensaios conduzidos pela metodologia adotada mostraram que a utilização de somente uma demão de impermeabilizantes ainda é inconclusiva para a definição acurada de melhores impermeabilizantes. A pesquisa aqui apresentada será continuada e abrangida para outros tipos de rochas com distintos acabamentos superficiais.

## 6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida (processo 301905/2021-5). À empresa Decolores Mármore e Granitos pela disponibilização das amostras e à toda equipe do CETEM/NRES.

## 7. Referências Bibliográficas

FERRI L.; LOTTICI P.P.; LORENZI A.; MONTENERO A.; Study of silica nanoparticles – polysiloxane hydrophobic treatments for stone-based monument protection. **Journal of Cultural Heritage**, v.12, p.356–363, 2011.

PRAKASH, C. G. J.; RAJ, C. C.; PRASANTH, R. Fabrication of zero contact angle ultra-super hydrophilic surfaces. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 496, p. 300–310, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13818**: Placas Cerâmicas para Revestimento. Especificação e Método de ensaio - Determinação da Resistência ao Manchamento-Anexo G. 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16596**: Rochas para revestimento - Resistência ao ataque químico - Método de ensaio, 2017.

BRITISH STANDARDBS. **EN 15802**: Conservation of cultural property — Test methods — Determination of static contact angle. 2009

# **Desenvolvimento de inovação em processos de hidrometalurgia: Remoção de Al de um concentrado mineral de Nb**

## **Development of innovation in hydrometallurgy processes: Removal of Al from a Nb mineral concentrate**

**Renata Ferreira da Silva**

Bolsista PCI, Eng. Químico, M.Sc.

**Marisa Nascimento**

Supervisora, Eng. Químico, D. Sc.

### **Resumo**

A ocorrência de nióbio na natureza está associada aos pegmatitos, sob a forma de columbita-tantalita, ou associada a carbonatitos de maciços alcalinos, constituindo-se o pirocloro. O pirocloro, cuja fórmula geral é  $A_2-mB_2O_6(O,OH,F)_{1-n} \cdot pH_2O$ , corresponde a um grupo de 48 minerais, onde os átomos-B (Nb,Ta,Ti) servem para designar os sub-grupos e os átomos-A (Ba, Sr, K, Sn, ETR, Pb, Bi, U, Th), as espécies. O Brasil detém as maiores reservas conhecidas (88%) de pirocloro sendo que este mineral é responsável por 94,5% da oferta de nióbio ("Sumário Mineral 2017," 2019). O perfil de consumo de nióbio destina-se basicamente à produção de aços microligados, sob a forma de ferro nióbio. Portanto, a indústria siderúrgica é a principal demandante deste metal, assim como o níquel, zinco e ferro. O objetivo desse trabalho foi o estudo do comportamento da extração do alumínio a partir do tratamento de fusão alcalina do concentrado mineral de Nb de lixiviação em meio aquoso ou levemente básico.

**Palavras chave:** Nióbio, hidrometalúrgica, fusão alcalina, alumínio.

### **Abstract**

The occurrence of niobium in nature is associated with pegmatites, in the form of columbite-tantalite, or associated with carbonates from alkaline massifs, constituting pyrochlore. The pyrochlore mineral, whose general formula is  $A_2-mB_2O_6(O,OH,F)_{1-n} \cdot pH_2O$ , corresponds to a group of 48 minerals, where the B-atoms (Nb,Ta,Ti) serve to designate the sub-groups and the A-atoms (Ba, Sr, K, Sn, ETR, Pb, Bi, U, Th), the species. Brazil holds the largest known reserves (88%) of pyrochlore, with this mineral accounting for 94.5% of the niobium supply ("Sumário Mineral 2017," 2019). The niobium consumption profile is basically intended for the production of microalloyed steels, in the form of iron niobium. Therefore, the steel industry is the main demander of this metal, as well as nickel, zinc and iron. In the present work, was to study the behavior of aluminum extraction from the alkaline melt treatment of Nb mineral concentrate from leaching in aqueous or slightly basic medium.

**Key words:** Niobio, hydrometallurgical, alkaline fusion, aluminum.

## 1. Introdução

O nióbio, possui inúmeras e especiais aplicações, sendo um dos elementos mais exportados pelo Brasil e é utilizado principalmente na produção de ligas especiais para uso em gasodutos, turbinas de ar, entre outras aplicações. Acredita-se que materiais à base de nióbio podem ser obtidos para aplicações de maior valor agregado e em áreas igualmente estratégicas (XIU-LI YANG, 2012).

Detentor das principais reservas minerais, o Brasil responde pela quase totalidade da oferta da liga ferro – nióbio, metal e outros compostos. Dois estados brasileiros respondem pela maioria da produção mineral, Minas Gerais e Goiás. Seu expressivo potencial das reservas brasileiras - cerca de 98% em termos mundiais - concede ao Brasil posição destacada no cenário internacional, pois além de deter tais recursos é o maior produtor do minério, inclusive sob a forma de concentrado e do principal produto metalúrgico, a liga de ferro – nióbio (Silva, J. Dásio 2017).

O nióbio, nos últimos anos, vem despertando interesse por parte de pesquisadores e do governo em virtude das propriedades interessantes, dentre elas o uso em ligas metálicas, como elevada resistência mecânica e maleabilidade, sua adição a vidros especiais para a fabricação de lentes, na área da catálise heterogênea graças à sua inerente estabilidade química, acidez característica e versatilidade, bem como a ampla utilização em baterias de íons-lítio, proporcionando alta capacidade volumétrica (Carlos G. O. Bruziquesia, 2019).

A ocorrência de nióbio na natureza está associada aos pegmatitos, sob a forma de columbita-tantalita, ou associada a carbonatitos de maciços alcalinos, constituindo-se o mineral denominado pirocloro.

O mineral pirocloro, cuja fórmula geral é  $A_{2-m}B_2O_6(O,OH,F)_{1-n} \cdot pH_2O$ , corresponde a um grupo de 48 minerais, onde os átomos-B (Nb, Ta, Ti) servem para designar os sub-grupos e os átomos-A (Ba, Sr, K, Sn, ETR, Pb, Bi, U, Th), as espécies. O Brasil detém as maiores reservas conhecidas (88%) de pirocloro sendo que este mineral é responsável por 94,5% da oferta de nióbio (“Sumário Mineral 2017,” 2019).

A vantagem do nióbio é que ele possui maior resistência; mas ao utilizá-lo em conjunto com os outros elementos, pode possibilitar ganhos de sinergia à liga, como a adição de nióbio e titânio, por exemplo, na liga de alta resistência, confere uma qualidade melhor do produto.

Os processos térmicos alcalinos são conhecidos para o tratamento de concentrados minerais para a produção de Nb (Irfan et al., 2018; Zhou et al, 2005). No entanto, alguns minérios podem apresentar refratários a esse tipo de rota. Trabalhos anteriores mostraram que processos de fusão alcalina seguido de lixiviação aquosa se mostraram benéficos para a remoção de alumínio de alguns concentrados minerais de Nb e, conseqüentemente enriquecendo o nióbio no concentrado final (Nascimento, 2021).

## 2. Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo estudar o comportamento do alumínio, um contaminante presente em um concentrado mineral de nióbio, durante o processo de fusão alcalina seguido de lixiviação.

### **3. Material e Métodos**

A proposta metodológica do presente trabalho consiste realizar uma fusão do concentrado mineral em meio alcalino com a posterior lixiviação em água ou em soluções aquosas para a extração do alumínio e a verificação das variáveis mais importantes para esse processo.

Informações acerca da caracterização tecnológica do concentrado mineral utilizado para os testes realizados poderão ser encontrados na literatura consultada (Nascimento et al. 2021).

Massas da amostra foram misturadas com quantidades de NaOH (Sigma Aldrich) previamente estabelecidas para cada teste. Essas misturas foram levadas para um forno mufla em cadinhos de alumina por períodos de tempo de 20 ou 30 min nas temperaturas de 500 ou 650°C. Após o tempo reacional, as massas reagidas foram cominuídas e lixiviadas por soluções de NaOH e KOH.

Os ensaios reacionais obedeceram a um planejamento de experimentos do tipo fatorial incompleto.

### **4. Resultados e Discussão**

#### **4.1. Meio extratante de NaOH:**

Após análise dos resultados de extração foi possível verificar que a rota de tratamento térmico alcalino não tem efeito sobre a extração de nióbio para o licor, que variou entre 0 -1,34%. Cálcio e ferro também são pouco solubilizados (recuperações entre 0,4-0,9% e 0-2,3% respectivamente). A vantagem da rota se dá pela liberação do alumínio para o licor. Foram observados altos valores de recuperação que variaram entre 7-84%. Assim, uma análise estatística foi realizada para verificar quais variáveis de processo são mais sensíveis para a extração do alumínio.

Considerando a extração de alumínio como variável resposta para o planejamento de experimentos do tipo fatorial incompleto desenhado, os dados foram tratados no software Statistica 7.1 e as informações mais relevantes são apresentadas a seguir.

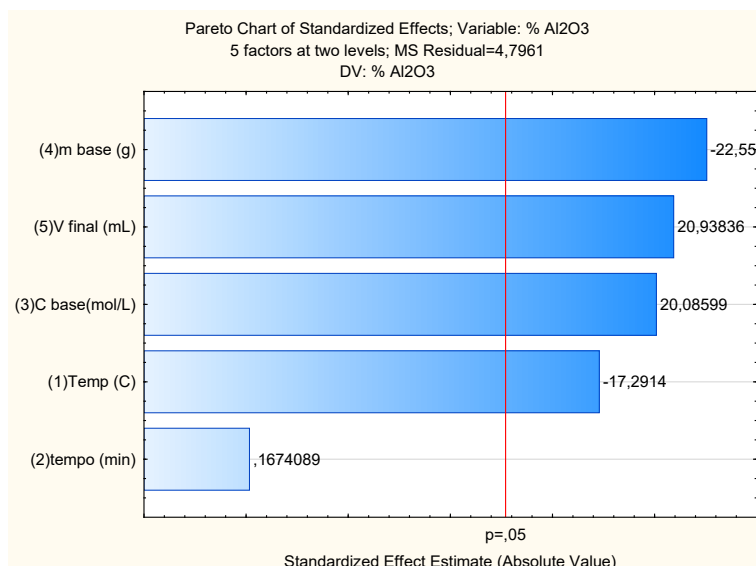


Figura 1. Efeito das variáveis na extração do alumínio – meio NaOH.

Na figura 1 é possível verificar o diagrama de Pareto com o efeito das variáveis para a extração de alumínio. Quase todas as variáveis testadas são sensíveis se considerarmos um nível de confiança de 95% ( $\alpha=0,05$ ) e apenas o tempo de forno não se mostrou significativo a esse nível de confiança. A variável mais importante é a massa de base adicionada (NaOH) que tem seu efeito negativo. Isso significa que um aumento dessa variável prejudica a extração de alumínio para o licor. Da mesma forma ocorre com a temperatura de forno. Um aumento da temperatura de trabalho não auxilia a extração do alumínio para o licor. As variáveis concentração de base e volume final na lixiviação são benéficas o que significa que um aumento do nível dessas variáveis pode significar ganhos na extração de alumínio da amostra original.

#### 4.2. Meio extratante: KOH

Os % de extração de Al variaram entre 28 e 100%. As extrações dos demais elementos controlados tiveram novamente baixos valores de extração, 0,58-1,3 % para CaO, 0,89-2,40% para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 0-12% para Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Mesmo faltando um dos testes do planejamento a análise estatística foi realizada como objetivo de verificar a significância das variáveis de processo.

Na análise estatística para a rota utilizando KOH verificamos que os efeitos das variáveis não são significantes para 95% de confiança e por isso não foi possível o levantamento de um modelo matemático representativo.

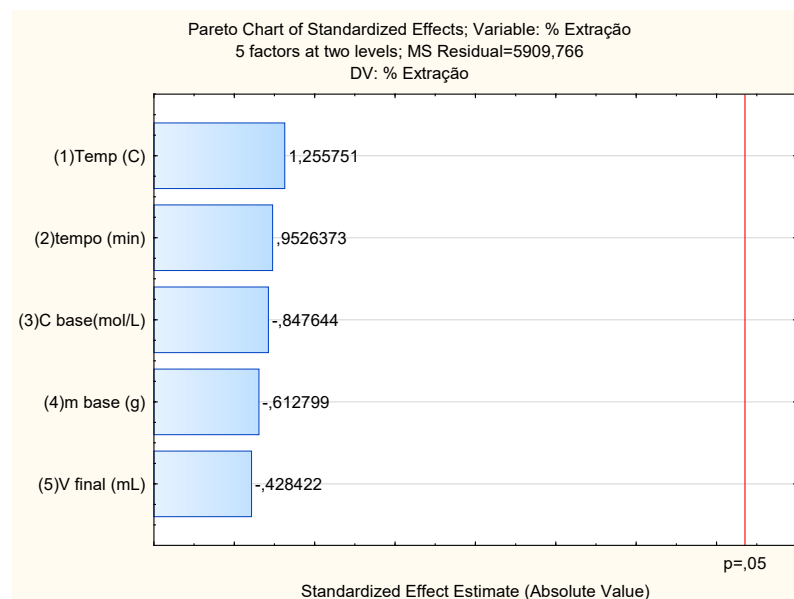


Figura 2. Efeito das variáveis na extração do alumínio – meio KOH.

Após completar a tabela de testes com os 8 testes planejados e suas respectivas réplicas espera-se então ser possível realização da análise estatística para a verificação do efeito das variáveis para essa rota.

## 5. Conclusão

Uma vez que nas condições a que foram submetidas, é possível identificar que dentre as variáveis mais importantes foram a temperatura, a razão de massa da base e concentrado e tempo de fusão.

Posteriormente outras rotas hidrometalúrgicas (ácidas e básicas) de fusão, lixiviação cristalização e/ou extração por solventes serão estudadas com o objetivo de produzir e purificar os compostos de nióbio e seus coprodutos como o alumínio produzidos.

## 6. Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela concessão da bolsa. Aos colaboradores do CETEM, minha coordenadora Marisa Nascimento, bem como todo o grupo de trabalho.

## 7. Referências Bibliográficas

XIU-LI YANG, XIAO-HUI WANG, CHANG WEI, SHI-LI ZHENG, QING SUN, Decomposition of Niobium Ore by Sodium Hydroxide Fusion Method, v.44b, p.45-53, 2013.

Joselito Dásio da Silva, Daniel Gonçalves, Pauliano Cruz Rufino, Elyssa Morinigo, Wellington Alves de Souza, PRODUÇÃO DE NÍOPIO A PARTIR DO BENEFICIAMENTO DE ROCHA FRESCA DA MINA BOA VISTA\*. 18º Simpósio de Mineração: Anais dos Seminários de Redução, Minério de Ferro e Aglomeração. São Paulo, Brasil: 2017. p. 208-216.



Carlos G. O. Bruziquesia, Jose Gabriel Balenaa, Márcio César Pereirab, Adilson C. Silvac e Luiz C. A. Oliveira, NIÓBIO: UM ELEMENTO QUÍMICO ESTRATÉGICO PARA O BRASIL, v.42, p 1184-1188, 2019.

Sumário Mineral Brasileiro 2017: [www.dnpm.gov.br](http://www.dnpm.gov.br).

Brasil. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM. Nióbio. Brasília, 2009; p. 129-147.

Alves, A. R.; Coutinho, A. R.; The Evolution of the Niobium Production in Brazil, 2015, v18, p. 106-112.

Yoo, Y., Kang, Y. C.; Simultaneous grain refinement and nanoscale spinodal decomposition of  $\beta$  phase in Ti-Nb-Ta-Zr alloy induced by ultrasonic mechanical impacts. 2018, v 738, p. 540-548.

Irfan, M., Ahmad, M.I., Akhtar, S., Khan, M.A.Z., Khan, M.A., 2018. Experimental and statistical study of leaching of niobium pentoxide from pakistani ore. Chem. Ind. Chem. Eng. Q. 24, 51–58.

Zhou, H.M., Zheng, S.L., Zhang, Y., Yi, D.Q., 2005. A kinetic study of the leaching of a low-grade niobium-tantalum ore by concentrated KOH solution. Hydrometallurgy. Hydrometallurgy. 2005, v80, p. 170-178.

Nascimento, M. 2021. Relatório Interno Projeto FACC (reservado). Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCTI. Rio de Janeiro.

Nowak, I.; Ziolk, M.; Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. 1999, v 12, p. 3603-3624.

Ziolk, M.; Sobczak, I.; The role of niobium component in heterogeneous catalysts, 2017, v 285, p. 211-225.

Pérez, M. O. G.; Bañares, M.A. Niobium as promoting agent for selective oxidation reactions, 2009. v 142, p. 245-251.

# **Avanço no desenvolvimento de tecnologias de separação dos óxidos de terras raras utilizados na fabricação de ímãs permanentes**

## **Advancement in the development of technologies for separating rare earth oxides used in the manufacture of permanent magnets**

**Renata Maria de Freitas**  
Bolsista PCI, Eng. Química.

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

### **Resumo**

Os elementos terras raras (ETR) são encontrados na natureza em minerais como monazita, xenotima e bastnasita, e são usados para produzir ímãs permanentes presentes em tecnologias verdes. O interesse mundial por tais elementos aumentou nos últimos anos, e o desenvolvimento e aperfeiçoamento de tecnologia de separação de ETR tem sido muito estudado, inclusive no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Neste estudo se realizaram ensaios de extração de ETR em batelada e em escala semi-piloto presentes em um licor clorídrico. Os desempenhos dos extratantes D<sub>2</sub>EHPA, P507 e Cyanex 572, nas concentrações 2%, 6% e 10%, para separar os ETR leves e pesados foram avaliados. Com base nos resultados obtidos nos ensaios em batelada, foram construídas curvas de log<sub>10</sub>D versus pH<sub>eq</sub> que forneceram relações matemáticas utilizadas na modelagem do processo de SX em regime contínuo para o D<sub>2</sub>EHPA 10% v/v, dimensionando uma planta com 8 estágios, razão A/O= 1,01 e pH= 1,07 do licor de alimentação, que foi realizada e validada em escala semi-piloto.

**Palavras chave:** Terras raras, ímãs permanentes, extração por solvente.

### **Abstract**

Rare earth elements (REE) are found in nature in ores such as monazite, xenotime and bastnasite, and are used in manufacture of permanent magnets present in green technologies. The worldwide interest in such elements has increased in recent years, and the development and improvement of REE separation technology has been much studied, including at the Center for Mineral Technology (CETEM). In this study, batch and semi-pilot scale continuous REE extraction tests were carried out. The feed solution was a chloride solution of REE. The performances of extractants D<sub>2</sub>EHPA, P507 and Cyanex 572, at concentrations 2%, 6% and 10%, to separate light and heavy REE were evaluated. Based on the results obtained in batch, curves of log<sub>10</sub>D versus pH<sub>eq</sub> were constructed that provided mathematical relationships used in modeling the continuous extraction process of REE with D<sub>2</sub>EHPA 10% v/v, sizing a plant with 8 stages, A/O= 1.01 and pH= 1.07 of the food liquor, which was performed and validated on a semi-pilot scale.

**Key words:** Rare earths, permanent magnets, solvent extraction.

## 1. Introdução

Os elementos terras raras encontram-se em mais de 200 minerais, sendo que em torno de 95% de todos os recursos no mundo de ETR ocorrem em três minerais (GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2005): monazita ((ETR leves, Th)PO<sub>4</sub>) contendo de 50% a 78% de ETR, bastnasita ((ETR leves)FCO<sub>3</sub>) contendo de 60% a 70% de ETR e xenotima ((ETR pesadas)PO<sub>4</sub>) contendo de 54% a 65% de ETR (ABRÃO, 1994). Dos três minerais que contêm elementos terras raras, no Brasil, o mais abundante é a monazita (SUMÁRIO MINERAL 2017). Nos últimos anos o governo brasileiro vem se interessando no desenvolvimento da cadeia produtiva dos ETR. Este fato é devido à constatação de que a falta desses podem causar vulnerabilidade econômica, aliada à confirmação do grande potencial brasileiro na área e à percepção de que as tecnologias verdes, como carros híbridos e turbinas eólicas, são limitadas à disponibilidades de ETR (SOUSA FILHO, 2014). Por estes motivos, houve um aumento em pesquisas a fim de examinar novas metodologias de extração e processamento de ETR (MCLELLAN, 2013), tais pesquisas são necessárias para o desenvolvimento do processo de obtenção de elementos estratégicos para o Brasil (CERQUEIRA E SILVA; NEUMANN e SILVA, 2019; SILVA e NASCIMENTO, 2019).

O CETEM, que é uma das instituições envolvidas no projeto REGINA (*Rare Earth Global Industry na New Application*), vem realizando pesquisas para desenvolver tecnologias de separação de ETR usando a extração por solvente (FREITAS e VERA, 2020). Neste estudo estão sendo realizados ensaios em batelada e em escala semi-piloto da separação dos ETR empregados na fabricação de ímãs de NdFeB. Nos experimentos usamos como material de partida um concentrado de hidróxido de terras raras fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e extraído da monazita da mina de Araxá (MG). Os elementos terras raras de nosso interesse, por servirem de subsídio à cadeia produtiva de ímãs de permanentes de terras raras (NdFeB), são a mistura de Praseodímio e Neodímio (Didímio) e o Disprósio, (FREITAS e VERA, 2019). A principal aplicação dos ímãs de NdFeB é na obtenção de energia elétrica a partir de energia eólica e em motores elétricos. Para a obtenção do didímio duas separações ou cortes são necessários. A primeira separação é a dos ETR leves (La, Pr e Nd) e pesados (Sm até Lu) (corte Sm/Nd). A segunda separação é a de La e Pr. O estudo da separação Sm/Nd é o tema de estudo deste trabalho.

## 2. Objetivos

Estudar a separação ou corte Neodímio (Nd) e Samário (Sm) empregando a técnica de extração por solvente usando extratantes ácidos organofosforados.

## 3. Material e Métodos

Realizaram-se ensaios de extração em batelada para diferentes sistemas extratantes em três concentrações, para obter uma equação matemática característica da extração de Sm e Nd por cada extratante. Estas equações se usaram na modelagem e simulação do processo de extração em regime contínuo a partir do qual

se estimou o número de estágios e razão A/O necessários para extrair 100% de samário. A extração por solvente em regime contínuo em escala semi-piloto e a validação do modelo foi realizada. A descrição mais detalhada de cada ensaio segue a continuação.

### **3.1. Ensaio de extração por solvente (SX) em batelada**

Os ensaios foram realizados utilizando sistemas extratantes organofosforados, como o D<sub>2</sub>EHPA (ácido di(2-etil-hexil) fosfórico, P507 (ácido 2-etil-hexil fosfônico mono 2-etil-hexil-éster), e Cyanex 572 (mistura de ácidos fosfônico e fosfínico). As concentrações utilizadas foram 2%, 6% e 10% v/v diluídos em isoparafina 17/21. Estes foram realizados em recipientes fechados com volumes iguais de solução aquosa e orgânica, agitados a 450 rpm por 1 hora e 30 minutos de repouso. A separação da fase aquosa e orgânica foi realizada com papel de filtro 1PS e a solução aquosa obtida (refinado) também foi filtrado em membrana de éster celulose de 0,2 µm de tamanho de poro.

A quantificação dos ETR na solução aquosa foi realizada de maneira semelhante aos ensaios realizados anteriores (FREITAS e VERA, 2019), através de análises no espectrofotômetro UV-Vis da Hach modelo DR-6000, titulação com EDTA e indicador Xileno Orange (SKOOG; HOLLER e NIEMAN, 1998) e a quantificação de H<sup>+</sup> livre através da titulação com NaOH e indicador misto (vermelho de metila/ azul de metileno). Já a quantificação de ETR na solução orgânica foi determinada através o balanço de massa, bem com o coeficiente de distribuição (D) pela razão entre a concentração de ETR no orgânico e a concentração do refinado. Também foram determinados os percentuais de extração dos ETR (%E), pH inicial e de equilíbrio. Construíram-se curvas de log<sub>10</sub>D versus pH<sub>eq</sub> necessárias para a modelagem e simulação do processo de extração em regime contínuo. A modelagem foi realizada por meio de equações que descrevem a transferência de massa no processo, constituindo um sistema de equações que foi resolvido através de técnicas de cálculo numérico. Estimando a quantidade de estágios teóricos e a razão A/O necessários num circuito para extração de 100% de Sm.

### **3.2. Ensaio de extração por solvente em regime contínuo - Validação**

O circuito de SX em regime contínuo foi realizado em contra corrente utilizando uma série de misturadores decantadores de 610 mL. O extratante utilizado foi o D<sub>2</sub>EHPA 10% v/v, o pH=1,0 do licor de alimentação, razão A/O= 1,0 e 8 estágios de extração. Nas soluções aquosas antes (licor) e após o contato (refinado) em cada uma das células foram realizadas as mesmas análises quantitativas descritas anteriormente. Os resultados obtidos pelos experimentos e modelados foram comparados a fim de validar o modelo.

## **4. Resultados e Discussão**

### **4.1. Extração por solvente em batelada**

Os ensaios em batelada foram realizados para estudar a separação dos ETR pesados e leves (corte Nd/Sm). Como o Sm é mais pesado que o Nd, seu raio atômico acaba sendo menor, apresentando maior afinidade com

os sistemas extratantes organofosforados, sendo mais facilmente extraído da fase aquosa para a orgânica. A predileção por extração do Sm, pelos organofosforados, pode ser observada na Figura 1.

Ao avaliar a influência da concentração do extratante em função do percentual de extração desses elementos, Figura 1, é observado um aumento na extração com o aumento da concentração. Com relação ao pH inicial, em geral também foi observado o mesmo efeito, comportamento característico de extração catiônica, já que com o aumento de pH da solução aquosa, favorece a extração. Além disso, ao comparar os diferentes extratantes utilizados neste estudo, foi possível observar uma maior extração de Sm com a utilização do D<sub>2</sub>EHPA, principalmente na concentração 10% v/v. Tal fenômeno pode estar relacionado à diferença de acidez dos extratantes, que pode ser explicado com valores de pKa (BANDA; JEON e LEE, 2012). Como um extratante fosfórico, possui um caráter mais ácido (menor pKa), comparado ao fosfônico e fosfínico, ele apresentou maior extração de Sm e Nd, frente aos demais analisados.

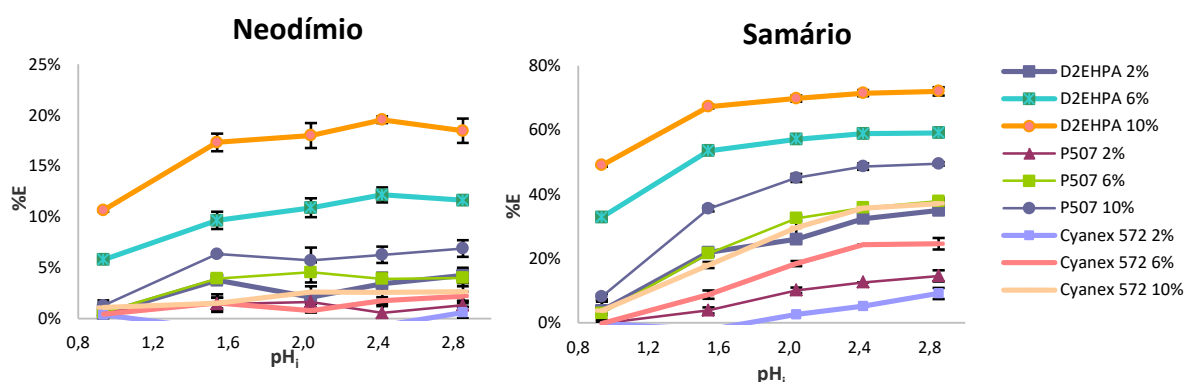


Figura 1. Percentual extração do Nd e Sm em função do pH inicial obtido a partir dos ensaios de SX em batelada com os diferentes extratantes e concentrações.

Para simular do processo de SX em regime contínuo, foram construídas curvas de  $\log_{10}D$  versus  $pH_{eq}$ , para cada condição analisada, obtendo relações matemáticas que, descrevem a dependência do coeficiente de distribuição em função do pH de equilíbrio, Equação 1. Os coeficientes angulares (a) e lineares (b), das relações matemáticas são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Relações matemáticas obtidas a partir das curvas de  $\log_{10}D$  versus  $pH_{eq}$ .

Extratante	$a_{Nd}$	$a_{Sm}$	$b_{Nd}$	$b_{Sm}$	$R^2_{Nd}$	$R^2_{Sm}$
D <sub>2</sub> EHPA 2%	1,7508	1,9842	- 4,1342	- 3,3128	0,9651	0,9745
D <sub>2</sub> EHPA 6%	0,8569	1,1924	- 1,9035	- 1,2654	0,9883	0,9863
D <sub>2</sub> EHPA 10%	1,0539	1,5262	- 1,7022	- 1,1515	0,9645	0,9957
P507 2%	0,2816	1,6547	- 2,3104	- 3,7877	0,7707	0,9911
P507 6%	1,5074	2,1979	- 3,5508	- 3,4925	0,9058	0,9967
P507 10%	1,6106	2,213	- 3,3279	- 2,9758	0,9587	0,9865
Cyanex 572 2%	0,0999	2,8357	- 2,5252	- 6,6998	1	0,9327
Cyanex 572 6%	1,0167	2,4586	- 3,3632	- 4,5786	0,9717	0,9991
Cyanex 572 10%	1,5592	1,9341	- 3,976	- 3,2532	0,8524	0,9962

$$\log_{10}D = a \cdot pH + b \quad (1)$$

Como a simulação de SX em regime contínuo utilizando P507 10% v/v já foi anteriormente validado com uma planta em escala semi-piloto de 6 estágios, A/O= 0,52 e pH=2,19 do licor de alimentação (FREITAS e VERA, 2020), neste trabalho utilizaram-se os dados do D<sub>2</sub>EHPA 10% v/v na modelagem do processo, visto que este apresentou maior extração de Sm. Esses dados encontram-se na Tabela 1 e Figura 2, que proporciona uma visão gráfica da relação do logaritmo do coeficiente de distribuição em função do pH de equilíbrio.

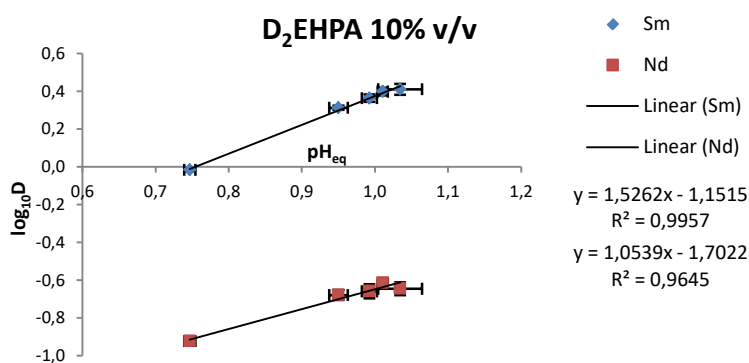


Figura 2. Gráfico de  $\log_{10}D$  em função do pH de equilíbrio do Nd e Sm para o D<sub>2</sub>EHPA 10% v/v.

Através dos coeficientes de determinação, observa-se que as curvas apresentaram bons ajustes entre os dados experimentais. O dimensionamento da planta semi-piloto, previsto pelo modelo foram 8 estágios teóricos, pH=1,0 do licor de alimentação, D<sub>2</sub>EHPA 10% v/v e A/O= 1,0. Como a razão A/O para o circuito de extração com D<sub>2</sub>EHPA 10% v/v é maior que a utilizada com P507 10% v/v, e não há grande diferença entre o número de estágios, a planta com D<sub>2</sub>EHPA tende a ser mais econômica que a do P507 nessas condições. Isso porque com o aumento do A/O, utiliza-se uma vazão menor de extratante, diminuindo o custo do processo. Além disso, na planta com P507 o pH do licor de alimentação é mais alto, sendo necessário maior quantidade de NaOH para o ajuste do pH, podendo encarecer mais o processo. Faz-se necessário um estudo mais aprofundado a respeito do custo do processo como um todo, porém, a princípio a planta com D<sub>2</sub>EHPA pode ser promissora.

#### 4.2. Extração em regime contínuo - Validação

No circuito de SX em regime contínuo foram extraídos 24,26% do Nd e 99,83% do Sm. De acordo com a previsão do modelo, seriam extraídos 22,45% do Nd e 99,79% do Sm, tendo um erro relativo entre os dados experimentais e modelados de 7,45% e 0,04%, respectivamente. Os percentuais de extração de Nd e Sm em cada estágio encontram-se na Figura 3.

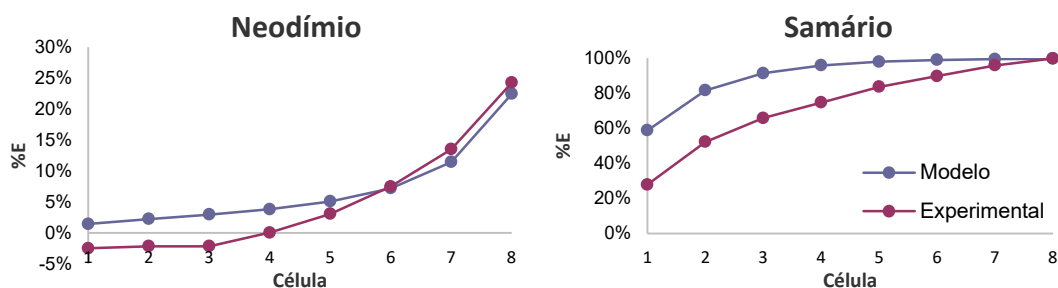


Figura 3. Gráficos de percentuais de extração modelados e experimentais do Nd e Sm em função das células.

Apesar da variação entre cada estágio para o Samário ter sido maior, a concentração desse elemento no refinado da planta ficou bem próxima da concentração predita pelo modelo. Desta forma, como o modelo mostrou ser preditivo para o Neodímio e o Samário, esse foi validado.

## 5. Conclusão

Demos continuidade ao desenvolvimento de tecnologias de separação de elementos terras raras, onde foram estudados diferentes sistemas extratantes e concentrações na SX no corte Nd/Sm. Foi observada uma maior extração de Sm com a utilização do D<sub>2</sub>EHPA 10% v/v. Através dos dados obtidos pelos ensaios de extração em batelada, foram determinados os coeficientes angulares e lineares das retas de log<sub>10</sub>D em função do pH<sub>eq</sub>. Diante dos coeficientes do D<sub>2</sub>EHPA 10% v/v, foi possível modelar o processo contínuo e validar através de um circuito SX em escala semi-piloto com A/O=1,01, pH= 1,07 e 8 estágios.

## 6. Agradecimentos

Sou grata a CNPq pelo apoio financeiro, ao CETEM pela infraestrutura, ao Ysrael pela orientação e dedicação, bem como a toda equipe de técnicos e bolsistas que contribuíram na realização desse trabalho e à CBMM pelo fornecimento do concentrado de hidróxido de ETR.

## 7. Referências Bibliográficas

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

BANDA, R.; JEON, H.; LEE, M. **Solvent extraction separation of La from chloride solution containing Pr and Nd with Cyanex 272**. Hydrometallurgy, vol.121-124, 74-80, 2012.

CERQUEIRA E SILVA, T. M.; NEUMANN, R.; SILVA, G. P. **Caracterização dos carbonatos carreadores de elementos terras-raras do complexo carbonatítico Catalão I**. In: ANAIS DA JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 27. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2019.

FREITAS, R. M.; VERA, Y. M. **Desenvolvimento de tecnologias de separação para a produção de óxidos de terras-raras empregados na produção de ímãs permanentes**. In: VIII Jornada do PCI- CETEM, 2019, Rio de Janeiro. Anais VIII Jornada do PCI - CETEM, 2019.

FREITAS, R. M.; VERA, Y. M. **Progresso do desenvolvimento de tecnologias de separação para a produção de óxidos de terras-raras empregados na produção de ímãs permanentes.** In: IX Jornada do PCI- CETEM, 2020, Rio de Janeiro. Anais IX Jornada do PCI - CETEM, 2020.

GUPTA, C.K.; KRISHNAMURTHY, N. **Extractive metallurgy of rare earths.** CRC Press, 1ªed, New York, 2005.

MCLELLAN, B.C. **Sustainability of Rare Earths - An overview of the state of knowledge.** Minerals, v. 3, p. 304 - 317, 2013.

SILVA, J. V. M.; NASCIMENTO, M. **Estudos de tecnologias hidrometalúrgicas para minérios de terras-raras: lixiviação sequencial alcalina-clorídrica seletiva de elementos de terras-raras a partir de um concentrado de monazita.** In: Jornada do Programa de Capacitação Interna do CETEM, 8. Rio de Janeiro, Anais...Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2019.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of Instrumental Analysis**, 5th ed., Saunders College Publishing: Philadelphia; 1998.

SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. **Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas.** Química Nova, v.37, n.4, p. 753-760, 2014.

SUMÁRIO MINERAL 2017. Brasília: Agência Nacional de Mineração, vol. 37, outubro, 2019.



# **Limites e possibilidades do volume colocado no mercado - VCM de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos - REEE no Brasil**

## **Limits and possibilities of volume placed on the market - POM of waste electrical and electronic equipment - WEEE in Brazil**

**Ricardo Sierpe Vidal Silva**  
Bolsista PCI, Geógrafo, D.Sc.

**Lúcia Helena da Silva Maciel Xavier**  
Supervisora, Bióloga, D. Sc.

### **Resumo**

Para suprir o aumento do consumo por muitas vezes se faz por necessário aumentar a produção industrial, que por consequência necessita cada vez mais de matéria-prima, o que por séculos e ainda hoje, paralelamente a qualquer evolução tecnológica, se dá pelo aumento da exploração mineral tradicional ou mineração primária, nesse sentido todas as mazelas associadas tendem a aumentar par e passo com esse processo. Conexo a esta situação, existe a destinação final dos resíduos, ou seja, o descarte deles após seu uso ou fim da vida útil, a quantidade dos produtos descartados é proporcional ao crescimento da produção, da demanda por matérias-primas. A ciência evolui, novas tecnologias são incorporadas aos processos produtivos, e o crescimento da expectativa de vida associado ao aumento da população mundial, também fazem com que o consumo aumente. Esta situação se traduz por um processo de impactação na natureza na qual ela é utilizada inicialmente como fonte de recursos minerais e ao final como depósito dos produtos pós consumo interrompendo o curso da economia circular. A Lei nº 12.305 de 2010, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos é um marco regulador dessa atividade, destarte, por ser uma atividade relativamente recente, ainda são necessários muitos esforços no que tange ao planejamento e a gestão da logística reversa de REEE, nesse sentido o Decreto 10.240 de fevereiro de 2020 estabelece normas para a implementação de sistemas de logística reversa obrigatória de produtos eletroeletrônicos de uso doméstico e seus componentes, este dispositivo legal já está vigente, mas para que suas metas sejam postas em prática se faz necessário calcular o Volume Colocado no Mercado – VCM no Brasil para o ano de 2018. Este trabalho aponta o valor calculado, os limites e os desafios encontrados na estruturação do banco de dados, bem como as possibilidades para sua utilização.

**Palavras chave:** Mineração tradicional; mineração urbana; economia circular; logística reversa; políticas públicas.

### **Abstract**

To supply the increase in consumption, it is often necessary to increase industrial production, which consequently increasingly needs raw materials, which for centuries and even today, in parallel with any technological evolution, is caused by the increase of traditional mineral exploration or primary mining, in this sense all associated ills tend

to increase par and step with this process. In connection with this situation, there is the final disposal of waste, that is, the disposal of them after their use or end of useful life, the quantity of discarded products is proportional to the growth of production, the demand for raw materials. Science evolves, new technologies are incorporated into production processes, and the growth in life expectancy associated with the increase in the world population, also cause consumption to increase. This situation is translated into a process of impactation in nature in which it is initially used as a source of mineral resources and at the end as a deposit of post-consumption products interrupting the course of the circular economy. Law No. 12,305 of 2010, which instituted the National Solid Waste Policy is a regulatory framework for this activity, thus, because it is a relatively recent activity, it still takes a lot of efforts regarding the planning and management of reverse logistics of REEE, in this sense Decree 10.240 of February 2020 establishes standards for the implementation of mandatory reverse logistics systems of electronic products for domestic use and its components, this legal provision is already in force, but for its goals to be put into practice it is necessary to calculate the Volume Placed in the Market - VCM in Brazil for the year 2018. This work points out the calculated value, limits and challenges encountered in the structuring of the database, as well as the possibilities for its use.

**Key words:** Traditional mining; urban mining; circular economy; reverse logistics; public policy.

## 1. Introdução

A mineração tradicional é um dos setores básicos da economia nacional, de acordo com Farias (2007) o Brasil produz cerca de 70 substâncias sendo 21 do grupo dos minerais metálicos, 45 do grupo dos não-metálicos e 4 dos energéticos. Desde o período de exploração colonial do território brasileiro, a busca e extração de recursos naturais tem fomentado o desenvolvimento econômico. Contudo, a abordagem dos riscos ao ambiente encontra-se hoje mais incluída no contexto da mineração tradicional, entretanto alguns critérios ainda precisam ser definidos e analisados em prol do planejamento e da gestão sustentável deste setor.

A reciclagem de Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEE) que é um processo moderno, desenvolvido e que se dá por meio da recuperação de materiais metálicos ou não. Sendo assim, esses materiais deixam de ser descartados no meio ambiente e tornam-se uma fonte de matéria prima secundária e diminuem a pressão da exploração de recursos minerais. Portanto, podemos considerar a recuperação de REEEs como fonte de matéria prima secundária. (NICOLAI, 2016)

Para Lins et al. (2016), a “mineração urbana” é o “processo de extração desses materiais a partir de resíduos”. Sendo assim, as “jazidas urbanas” são condicionadas aos processos antrópicos, e ao contrário das tradicionais aumentam concomitantemente com a produção industrial, além é claro de não estarem localizadas no subsolo. Para que se tenha uma ideia do quanto pode ser recuperado pela mineração urbana, Forti et al. (2020) mostra que no ano de 2019 foram geradas 53,6 Mt (53,6 milhões de toneladas) de REEE, isso representa uma média de 7,3 kg por habitante no planeta. O primeiro estudo destes autores foi publicado em 2014, o segundo em 2017 e o atual em 2020, sendo assim, Forti et al. (2020) afirmam que houve um crescimento de 9,2 Mt entre os anos de 2014 até 2019.

Entretanto, ainda há muito o que ser trabalhado no trato do REEE, de fato, a Lei nº 12.305 de 2010, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos é um marco regulador dessa atividade, destarte, por ser uma atividade relativamente recente serão necessários muitos esforços no que tange a gestão da logística reversa de REEE.

## 2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi estruturar um banco de dados a partir do exemplo europeu, para a partir dele calcular o Volume Colocado no Mercado (VCM) dos equipamentos eletroeletrônicos e, com isso, indicar os principais desafios encontrados em sua elaboração, bem como as principais possibilidades para sua utilização em políticas públicas voltadas para a temática da logística reversa de REEE. O cálculo do VCM tem a finalidade de quantificar a produção de REEE no Brasil em toneladas no ano de 2018, para tanto a estruturação do banco de dados é de grande relevância, pois ele preenche uma lacuna existente sobre os estudos dessa temática no Brasil, além disso atende uma demanda específica do Decreto nº 10.240/2020, viabilizando, desta forma, as soluções de mineração urbana e economia circular.

## 3. Material e Métodos

A partir de pesquisa bibliográfica foram identificados diferentes métodos para calcular o quantitativo de REEE gerados pelos consumidores domésticos. As divergências geralmente ocorrem na identificação dos volumes e fluxos de produtos de REEE disponíveis no mercado. Para o cálculo do volume médio em peso dos REEEs comercializados no Brasil no ano-base de 2018, foram identificadas duas propostas metodológicas.

O primeiro está relacionado com um estudo demandado pela Comunidade Europeia e que leva em consideração um conjunto de quatro (4) metodologias (MAGALINI et al., 2014). Já o segundo, é proveniente do método proposto e utilizado pelo relatório Global E-waste Monitor (GEM) (FORTI et al., 2020). Ainda sobre a segunda proposta metodológica, ela utiliza comparações entre países, e séries históricas (FORTI et al., 2018). Ambos os estudos utilizam o cálculo do volume colocado no mercado (VCM), conforme mostra a Equação 1 (MAGALINI et al., 2014).

$$\text{VCM (t)} = \text{Produção doméstica(t)} + \text{Importação(t)} - \text{Exportação(t)} \quad (1)$$

A Equação 1 consiste na soma dos valores para as variáveis produção doméstica e importação, subtraindo-se a exportação para se encontrar o VCM em um determinado ano (t), neste caso, o ano-base 2018. O cálculo do VCM, apesar de ser representado por uma equação simples, requer uma base robusta de dados que permita conhecer o peso médio unitário de cada um dos produtos eletroeletrônicos. O Decreto nº 10.240/2020 estabelece a obrigatoriedade de informação do volume relativo ao conjunto total de 215 produtos eletroeletrônicos tendo como referência o peso do equipamento.

A metodologia utilizada consistiu em uma pesquisa e recuperação dos dados em três (3) bancos de dados distintos:

- a) Decreto 10.240 de 12 de fevereiro de 2020. -> Lista de dispositivos elétricos e eletrônicos no anexo I do decreto. Esses itens serviram como base para a recuperação dos valores de REEE pesquisados.
- b) Pesquisa Industrial Anual – PIA-IBGE. -> Os dados representam a produção nacional para o ano de 2018, foram obtidos no Sistema de Recuperação Automática – SIDRA-IBGE.
- c) SISCORI Receita Federal do Brasil. -> Sistema com o objetivo de disponibilizar um determinado conjunto de informações referentes às importações e exportações brasileiras.

Após a pesquisa e recuperação os três (3) banco de dados foram compatibilizados e unidos gerando um único banco de dados para atender a etapa a seguir.

O cálculo do VCM-BR/2018 consistiu na seguinte metodologia:

- a) Determinar a produção nacional para o ano de 2018.
- b) Determinar a importação para o ano de 2018.
- c) Determinar a exportação para o ano de 2018.

De posse desses valores pode-se estimar o VCM por meio da equação 1.

OBS.: Durante a execução da metodologia fez-se por necessário realizar uma pesquisa bibliográfica com a finalidade de obter os valores dos pesos dos dispositivos.

#### **4. Resultados e Discussão**

A partir Decreto nº 10.240 de 12 de fevereiro de 2020 foi analisa a listagem dos dispositivos no decreto apresenta 215 nomes, entretanto ao retirar os dispositivos com o mesmo nome sobram 212. Destes, 59 puderam ser calculados o que representam aproximadamente 28% dos dispositivos no decreto. Na base de dados da Pesquisa Industrial Anual – PIA-IBGE consta 274 classes de produtos com 3461 códigos de produtos, destes 70 encontraram correspondência com os dispositivos no decreto, porém apenas 30 puderam fazer parte do cálculo do VCM ano-base 2018. A base SISCORI da Receita Federal do Brasi, conta em seu total geral 9574 códigos da Nomenclatura Comum do Mercosul (NCM) para os produtos, destes 106 foram utilizados para o cálculo do VCM ano-base 2018, tendo como referência a base dos 212 itens do decreto.

Com a compatibilização dos três bancos de dados (dado-base) e a conseqüente estruturação do banco de dados para o cálculo do VCM, foi possível identificar alguns cenários distintos no que tange a complexidade de estruturação (relacionamento entre as variáveis). O primeiro é um cenário mais simples e direto no qual 1 dispositivo do decreto corresponde a 1 produto na PIA-IBGE e a também um código de produto no SISCORI (NCM). O segundo já se apresenta com um grau de complexidade, pois 2 dispositivos correspondem a 1 ou dois produtos no IBGE-PIA e por sua vez correspondem a 2 ou mais códigos de produto no SISCORI (NCM). O terceiro é mais complexo, pois diz respeito a 3 ou mais códigos que correspondem a 3 ou mais produtos no PIA-IBGE e com 3 ou mais códigos no SISCORI (NCM).

Um outro fator relevante nesta compatibilização/estruturação é a ausência do valor de peso nos produtos de equipamentos eletroeletrônicos do PIA-IBGE, para contornar esse problema foi necessário acrescentar mais uma etapa que foi a pesquisa bibliográfica sobre o peso dos dispositivos, o que possibilitou inclusive expandir o cálculo do VCM para os valores mínimos, médios e máximos.

## **5. Conclusão**

Os principais desafios estão relacionados a recuperação e harmonização dos dados nos três (3) banco de dados. A listagem do Decreto nº 10.240/2020 apresentava três itens repetidos e algumas redundâncias, além de não contemplar a totalidade dos REEE consumidos no país. Da mesma forma, a base de dados da Pesquisa Industrial Anual – PIA-IBGE (Os dados representam a produção nacional para o ano de 2018) foi analisada a partir da lista do decreto e verificou-se que não apresentam valores em peso e não estão desagregados por UFs, regiões ou municípios, dificultando a análise e correlação entre a base do decreto e a base de produção dos REEE no país.

Por outro lado, a base de dados do SISCORI Receita Federal do Brasil (Sistema com o objetivo de disponibilizar um determinado conjunto de informações referentes às importações e exportações brasileiras) consiste em um sistema de recuperação de dados tem um limite de customização na recuperação fazendo com que o volume de dados seja elevado, pois engloba mais produtos do que apenas REEE.

Outro desafio é a falta de compatibilidade entre tamanho, quantidade de itens, nome dos dispositivos, e codificação dos dispositivos de REEE nos três bancos, o que impossibilita uma união simples e direta.

As principais possibilidades da determinação do valor do VCM-BR/2018 são: (i) a utilização direta do valor calculado para o atendimento do decreto 10.240/2020, no tocante as metas de recolhimento de REEE por parte dos devidos responsáveis; (ii) a utilização direta do valor calculado para subsidiar uma possível (e prevista no decreto 10.240/2020) revisão das metas de recolhimento para os anos a partir de 2022, (iii) a customização das políticas públicas tanto por regiões geográficas, regiões metropolitanas e até mesmo municipais a partir das suas respectivas de VCM. Outro tipo de customização, está relacionado com os valores agregados por classes e tipos de dispositivos, o que impactaria positivamente nas estratégias de logística reversa de REEE, e (iv) estudos para estimar a recuperação de matéria prima secundária a partir do REEE.

A estruturação da base de dados é bem relevante e muito importante, pois preenche uma grande lacuna nos dados e informações sobre o VCM de REEE, além disso é replicável e com acesso livre aos bancos de dados utilizados. Outro aspecto importante é a questão temporal, pois a estruturação pode ser realizada para os anos anteriores (desde que haja dados) e como base para a entrada de dados futuros.

## **6. Agradecimentos**

Agradeço ao Ministério da Ciência Tecnologia e Inovação – MCTI, ao Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, ao Programa de Capacitação Institucional – PCI e ao Conselho Nacional de Pesquisa – CNPq pela bolsa cedida.

Agradeço também a minha supervisora D. Sc. Lúcia Helena da Silva Maciel Xavier pelo acolhimento e valioso direcionamento. A D. Sc. Luciana Contador e a M. Sc. Marianna Ottoni pela contribuição na elaboração do cálculo final do VCM-BR/2018. E aos graduandos Jéssica dos Santos Cugula e Lucca Apolônio pela contribuição na pesquisa bibliográfica e recuperação dos dados.

## 7. Referências Bibliográficas

BRASIL, 2010. **Lei** no 12.305, de 2 de agosto de 2010. Brasília. 2010. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm)>. Acesso em: 28 out. 2021.

BRASIL, 2020. **Decreto** no 10.240, de 12 de fevereiro de 2020. Brasília. 2020. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm)>. Acesso em: 28 out. 2021.

FARIAS, C. E. G.. **Mineração e Meio Ambiente no Brasil**. Relatório Preparado para o CGEE – PNUD Contrato 2002/001604. Outubro de 2002. Disponível em: [www.cgee.org.br/arquivos/estudo011\\_02.pdf](http://www.cgee.org.br/arquivos/estudo011_02.pdf). Acessado em 16 julho 2007.

FORTI V., BALDÉ C.P., KUEHR R., BEL G. **The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential**. United Nations University (UNU)/United Nations Institute for Training and Research (UNITAR) – co-hosted SCYCLE Programme, International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Rotterdam. 2020.

FORTI, Vanessa, BALDÉ, C. P., KUEHR, R. **E-waste Statistics: Guidelines on Classifications, Reporting and Indicators**. Second ed. Bonn, Germany., United Nations University, ViE – SCYCLE, 2018.

LINS, Fernando A. Freitas. RIZZO, Andrea C. CUNHA, Claudia Duarte. LIMA, Francisco Mariano. **Tecnologias para a sustentabilidade ambiental**. In: Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios /Adolpho José Melfi, Aroldo Misi, Diogenes de Almeida Campos e Umberto Giuseppe Cordani (organizadores). – Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 2016.

NICOLAI, Fernanda Nicolle Pinheiro. **Mineração urbana: avaliação da economicidade da recuperação de componentes ricos em Au a partir de resíduo eletrônico (e-waste)**. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Rede Temática em Engenharia de Materiais – REDEMAT. Belo Horizonte, outubro de 2016.

OTTONI, M., Dias, P., Xavier, L. H. A circular approach to the e-waste valorization through urban mining in Rio de Janeiro, Brazil, **Journal of Cleaner Production**, v. 261, n. 120990, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120990. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120990>>. Acesso em: 01 out. 2021.

XAVIER, L. H., Ottoni, M., Lepawsky, J. Circular economy and e-waste management in the Americas: Brazilian and Canadian frameworks, **Journal of Cleaner Production**, v. 297, p. 126570, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126570>.

# **Substituição do tetraborato de lítio utilizado na etapa de fusão de amostras geológicas pelo ácido bórico para a redução do teor de sólidos totais dissolvidos nas soluções analisadas por ICP OES**

## **Replacement of lithium tetraborate used in the fusion step of geological samples by boric acid to reduce the total dissolved solids content in the solutions analyzed by ICP OES**

**Sônia da Silva**

Bolsista do Programa de Capacitação Institucional  
Técnica em Química

**Manuel Castro Carneiro**

Supervisor, Doutor em Química

**Andrey Linhares Bezerra de Oliveira**

Colaborador, Mestre em Química

### **Resumo**

A decomposição de amostras minerais por fusão com fundentes apropriados, seguida da dissolução ácida, é muito utilizada para a dissolução de amostras geológicas, cujas fases refratárias não são facilmente dissolvidas diretamente em ácidos. Entretanto, para a quantificação dos analitos por ICP-MS, esse método não é adequado devido ao alto conteúdo de sólidos totais dissolvidos (STD) na solução final. Os resultados parciais indicam que o conhecimento da mineralogia das amostras é de fundamental importância para o entendimento das reações que ocorrem entre as amostras e os fundentes.

**Palavras chave:** Fusão, amostras geológicas, tetraborato de lítio, ácido bórico.

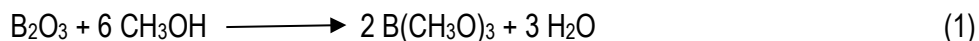
### **Abstract**

The decomposition of mineral samples by fusion with appropriate fluxes, followed by acid dissolution, is widely used for the dissolution of geological samples, whose refractory phases are not easily dissolved directly into acids. However, for the quantification of the analytes by ICP-MS, this method is not suitable due to the high level of total dissolved solids (STD) in the final solution. The partial results indicate that the knowledge of the mineralogy of the samples is of fundamental importance for the understanding of the reactions that occur between the samples and the fluxes.

**Key words:** Fusion, geological samples, lithium tetraborate, boric acid.

## 1. Introdução

No relatório anterior, primeira parte deste trabalho, foi demonstrada a viabilidade da utilização do  $H_3BO_3$  seguido da esterificação com metanol. Nesta segunda parte, foi utilizado o etanol em substituição ao metanol com o objetivo de diminuir a toxicidade do álcool.



## 2. Objetivo

Eliminar o boro da solução resultante da fusão com etanol e dissolução de amostras geológicas.

## 3. Materiais e Métodos

O procedimento consistiu em aquecer previamente uma mistura homogênea de  $H_3BO_3$  (1,0 g) com a amostra (0,1000 g), contido em um cadinho de platina, seguido de aquecimento em mufla a 900 ou 1000°C, durante 5 h. Após essa etapa, o boro foi eliminado por adições sucessivas de etanol e aquecimento em placa elétrica até a obtenção de massa constante do fundido. O fundido foi arrefecido até a temperatura ambiente, e solubilizado com uma solução nítrica ( $HNO_3$  10% v/v).

## 4. Resultados e Discussões

A Tabela 1 apresenta as recuperações dos elementos majoritários presentes nos MRCs NIST SRM 688 e NIST SRM 25d. Recuperações entre 80 e 120% foram consideradas satisfatórias (US EPA, 2014).

Tabela 1. Valores de frações mássicas médias (%) e recuperações % de elementos majoritários obtidos por ICP OES após fusão do MRC com  $H_3BO_3$  como fundente e remoção do boro com etanol (n = 5) a 1000°C

	NIST SRM 688			NIST SRM 25d		
	Média, %	SD	Rec. %	Média	SD	Rec. %
Ferro	6,89	0,29	98,8	2,8	0,05	102,2
Potássio	0,15	0,01	92,2	0,72	0,13	107,5
Magnésio	5,0	0,21	98,6	0,08	0,00	NC
Manganês	0,12	0,00	95,4	52,40	1,14	130,7

## 5. Conclusões

Considerando a remoção do boro, podemos afirmar que o etanol é tão eficiente quanto o metanol, com a vantagem de ser muito menos tóxicos. O Mn foi excessão com valor de recuperação do MCR Nist SRM 25d de 130,7%, fato esse que deverá ser reavaliado com mais digestão e quantificação da amostra.



## 6. Agradecimentos

Ao meu orientador Dr. Manuel Castro Carneiro, ao Andrey Linhares, Kátia B. Alexandre pelo companheirismo e ajuda na elaboração do trabalho, ao Dr Arnaldo Alcover Neto pela confiança, ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão de bolsa PCI.

## 7. Referências Bibliográficas

ASTM International Chapter 7-**Miscellaneous Dissolutions**, in A Manual for the Chemical Analysis of Metals. T. Dulski (West Conshohocken, PA: ASTM International, 1996). p. 82-92.

MUTSUGA, M.; SATO, K.; KAWAMURA, Y, Analytical methods for SiO<sub>2</sub> and other inorganic oxides in titanium dioxide or certain silicates for food additive specifications. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v. 28, p. 423-427, 2011.

NETE, M.; PURCELL, W.; SNYDERS, E.; NEL, J.T. Alternative dissolution methods for analysis of niobium containing samples, **South African Journal of Chemistry**. v. 63, p. 130-134, 2010.

TOTLAND, M.; JARVIS, I.; JARVIS, K.E. An assessment of dissolution techniques for the analysis of geological by plasma spectrometry, **Chemical Geology**. v.95. p. 32-62, 1992.

US EPA Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. Method 6010D, revision 4, 2014.

# **Estudos de tecnologias hidrometalúrgicas para minérios de terras-raras e outros elementos de interesse: enriquecimento de La por rota fluorídrica/sulfúrica**

## **Studies of hydrometallurgical technologies for rare-earth ores and other elements of interest: enrichment of La by hydrofluoric/sulfuric route**

**Willen Rodrigues B. da Silva**  
Bolsista PCI, Téc. Químico.

**Marisa Nascimento**  
Supervisora, Eng. Química, D. Sc.

### **Resumo**

O trabalho a seguir buscar apresentar os resultados de um processo de enriquecimento mineral com foco em terras-raras, tendo como seu representante o lantânio. O trabalho visa observar o comportamento de lixiviação de coprodutos e outros elementos da amostra sólida. A amostra de trabalho foi um concentrado mineral brasileiro contendo terras raras leves que são predominantes na amostra. O método de concentração utilizado foi lixiviação com ácido fluorídrico e sulfúrico. Foram realizados 18 testes variando os parâmetros de tempo e temperatura de lixiviação, volume de HF 40%, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e água, assim como a massa de amostra. Os resultados mostraram que em todos os ensaios, mesmo com a variação de parâmetros não houve perda de lantânio na amostra, havendo então apenas diferentes níveis de extração de coprodutos e contaminantes, com as taxas de enriquecimento de lantânio na amostra sólida variando de 23,5% a 181,7%.

**Palavras chave:** Lixiviação, enriquecimento, terras-raras.

### **Abstract**

The following work seeks to present the results of a mineral enrichment process focusing on rare earths, having lanthanum as its representative. The work aims to observe the leaching behavior of co-products and other elements of the solid sample. The working sample was a Brazilian mineral concentrate containing light rare earths that are predominant in the sample. The concentration method used was leaching with hydrofluoric and sulfuric acid. 18 tests were performed varying the parameters of time and temperature of leaching, volume of 40% HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and water, as well as the sample mass. The results showed that in all tests, even with the variation of parameters, there was no loss of lanthanum in the sample, with only different levels of extraction of co-products and contaminants, with lanthanum enrichment rates in the solid sample ranging from 23.5 % to 181.7%.

**Key words:** leaching, enrichment, rare-earths.

## 1. Introdução

As terras-raras (TR), como um grupo, constituem  $8 \times 10^{-3}\%$  do peso da crosta terrestre. Eles ocorrem em uma variedade de minerais, alguns dos quais são de interesse comercial, como a monazita. Ela é um mineral fosfatado de terras-raras leves (Pietrelli et al., 2002). Devido à concentração de TR nos minérios aos quais se encontram associadas o processo para sua extração é muitas das vezes complexo, necessitando de reações químicas enérgicas com o uso de vários tratamentos ácidos ou alcalinos, como a lixiviação.

Após a lixiviação, geralmente com  $H_2SO_4$ , as TR são recuperadas por precipitação como oxalatos ou sulfato duplo de TR e sódio para armazenamento e obtenção de uma separação bruta em frações leves e pesadas. Estes compostos são então convertidos nos sais comerciais de terra- desejados (Ibrahim e El-Hussaini, 2007). O ácido fluorídrico também pode ser usado junto ao ácido sulfúrico como agente lixiviante, HF já é utilizado em processos de obtenção de TR (Yang et al, 2020).

## 2. Objetivos

Verificar como processos hidrometalúrgicos de lixiviação com ácido fluorídrico e sulfúrico permitem a solubilização de coprodutos e contaminantes da amostra e como isso influencia no enriquecimento de terras-raras no produto sólido final.

## 3. Material e Métodos

Os 18 ensaios foram realizados em reator de teflon, aquecido em banho térmico de glicerina. Uma massa de amostra (que variou entre 20 e 40 g) foi incorporada a uma mistura de água (entre 0 e 23 g) e ácido fluorídrico 40% (entre 6 e 18g de massa de HF contido na solução 40%). Uma quantidade de ácido sulfúrico 98% (entre 5 e 9,28 g) foi também adicionada ao reator em todos os ensaios. As massas reacionais foram reagidas por tempos (entre 0,5 e 3 h) e temperaturas (entre 50 e 90 °C) determinadas para cada teste.

Ao final do tempo reacional e após resfriamento, as misturas foram centrifugadas por 40 min à 3500 rpm e o licor foi separado. Os resíduos sólidos então foram lavados com 100 mL de água deionizada e em seguida, resíduos sólidos e águas de lavagem foram separados por filtração em funil de Büchner. Os resíduos foram então secos em estufa à 60°C por 24 h. Os licores, as lavagens e os resíduos finais de lixiviação foram encaminhados para análise química em ICP. O elemento La foi utilizado como referência da concentração de terras raras nas amostras analisadas.

## 4. Resultados e Discussão

Após a análise no ICP foram considerados os percentuais de diversos elementos contidos para avaliar o processo de enriquecimento. Como buscou-se a concentração de La na amostra, todos os outros elementos foram tratados como indesejáveis. Informações sobre a caracterização química e mineralógica da amostra poderá ser consultada na literatura (Nascimento, 2021). O percentual de La na amostra inicial foi de 0,0243%.

Após os ensaios, o enriquecimento de La na amostra variou entre 23,5 e 181,7%. Não houve perda significativa de La na lixiviação em todos os ensaios realizados. A partir dos dados dos resultados as maiores taxas de enriquecimento de La ocorreu nos ensaios com uma relação de 1,25 de ácido/amostra. O ensaio com menor percentagem de enriquecimento de La foi o de menor quantidade de HF utilizado e menor quantidade de amostra inicial. A diferença de massa antes e depois da lixiviação apontou que quanto maior a perda de massa maior o enriquecimento de La no produto final. A variação na quantidade apenas de ácido sulfúrico nos testes não pareceu influenciar no enriquecimento de La. Finalmente, o fator mais importante para o enriquecimento de La foi a relação de ácido/amostra, com o valor ótimo sendo de 1,25. Valores superiores não favorecem o enriquecimento desse elemento.

## 5. Conclusão

A lixiviação com ácido fluorídrico/sulfúrico mostrou bons resultados em termos de enriquecimento de La na amostra estudada. Durante os testes não foram observadas extrações significativas desse elemento para o licor. Foi possível verificar que o parâmetro mais importante do processo foi a relação ácido/amostra. Embora os outros parâmetros avaliados não mostrassem influência na rota, se faz necessário estudá-los para otimização do processo, levando-se em conta não somente o enriquecimento de terras raras no produto sólido final, mas também a recuperação dos coprodutos solubilizados para o licor.

## 6. Agradecimentos

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela concessão da bolsa. Aos colaboradores do CETEM, minha orientadora Marisa Nascimento, João Victor e familiares.

## 7. Referências Bibliográficas

Ibrahim T.M.M., El-Hussaini O.M. **Production of anhydrite–gypsum and recovery of rare earths as a by-product.** Hydrometallurgy, 87 (2007), pp. 11-17

L. Pietrelli, B. Bellomo, D. Fontana, M.R. Montereali. **Rare earths recovery from NiMH spent batteries.** Hydrometallurgy, 66 (2002), pp. 135-139

Yang, Y., Lan, C.; Wang, Y.; Zhao, Z.; Li, B..Recycling of ultrafine NdFeB waste by the selective precipitation of rare earth and the electrode position of iron in hydrofluoric acid. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 230, p. 115870, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115870>.

Nascimento, M. 2021, Relatório Interno Projeto FACC. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCTI. Rio de Janeiro.