

XII Jornada

PCI

ANAIS

5 e 6 de dezembro de 2023

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral
Rio de Janeiro - RJ

CETEM
CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÃO

GOVERNO FEDERAL
BRASIL
UNIÃO E RECONSTRUÇÃO

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Luiz Inácio Lula da Silva

Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÕES

Luciana Santos

Ministra de Estado

Luis Manuel Rebelo Fernandes

Secretário-Executivo

Isa Assef dos Santos

Subsecretária de Unidades de Pesquisas e Organizações Sociais

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Silvia Cristina Alves França

Diretora

Maurício Moutinho da Silva

Coordenador de Administração - COADM

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Coordenadora de Planejamento, Gestão e Inovação - COPGI

Paulo Fernando Almeida Braga

Coordenador de Processamento e Tecnologias Mineraias - COPTM

Marisa Nascimento

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA

Leonardo Luiz Lyrio da Silveira

Coordenador de Rochas Ornamentais - CORON

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Mineraias - COAMI

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

ANAIS

**XII JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO
INSTITUCIONAL**

Inovação para a Competitividade da Indústria Mineral

Rio de Janeiro, 5 e 6 de dezembro de 2023.

Copyright © 2023 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 XI JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO INSTITUCIONAL

Organizador e Editor

Otávio da Fonseca Martins Gomes

Comissão PCI/CETEM

Otávio da Fonseca Martins Gomes - Coordenador
Ysrael Marrero Vera - Membro
Andrey Linhares Bezerra de Oliveira - Membro
Fabio Giusti Azevedo de Britto - Membro
Herywelton Antônio Vilela da Mata - Membro
Mônica Castoldi Borloni - Membro

COMISSÃO AVALIADORA EXTERNA

Felipe Sombra dos Santos – EQ/UFRJ
Francisco José Rodrigues da Silva Junior – DEQ/PUC-Rio
Jéssica Frontino Paulino – IQ/UFRJ
Luiz Carlos de Lima – COPPE/UFRJ
Rodrigo Magalhães de Carvalho – ESCOLA POLITÉCNICA/UFRJ
Thaili Conte – VALE
Thalita Dias Pinheiro Caldas – DEQM/PUC-Rio

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: <https://www.gov.br/cetem/pt-br>

Visite-nos em <https://www.gov.br/cetem/pt-br/assuntos/repositorio-mineralis-e-biblioteca>.

CIP – Catalogação na Publicação

J82

Jornada do Programa de Capacitação Institucional (12.: 2023: Rio de Janeiro, RJ)
Anais da XII Jornada do Programa de Capacitação Institucional [recurso
eletrônico] / Otávio da Fonseca Martins Gomes (Coord.). __Rio de Janeiro:
CETEM/MCTI, 2023.
292 p.
ISBN 978-65-5919-087-4
1. Ciência e tecnologia. 2. Pesquisa. I. Centro de Tecnologia Mineral.
II. Gomes, Otávio da Fonseca (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 5 e 6 de dezembro, no auditório Prof. Roberto Villas Boas, a XII Jornada do Programa de Capacitação Institucional (PCI) e ora apresentamos os Anais do evento. O evento teve início às 9h, com a abertura da Diretora do CETEM, Dra. Sílvia França, com a apresentação da comissão de avaliação externa.

Foram 47 trabalhos científicos abrangendo as mais diversas áreas do conhecimento relacionadas ao tratamento, beneficiamento e caracterização química e mineralógica de minérios e de rejeitos da mineração, hidrometalurgia e bioprocessos, diagnósticos da mineração (avaliação do ciclo de vida e toxicologia), tecnologias ambientais e tecnologias para o desenvolvimento sustentável. O evento foi realizado de forma presencial. As apresentações estão disponíveis no canal do CETEM do YouTube.

Uma comissão de avaliação externa composta por: Prof. Felipe Sombra dos Santos (EQ/UFRJ); Dr. Francisco José Rodrigues da Silva Junior (DEQ/PUC-Rio); Profa. Jéssica Frontino Paulino (IQ/UFRJ); Dr. Luiz Carlos de Lima (COPPE/UFRJ); Prof. Rodrigo Magalhães de Carvalho (Escola Politécnica/UFRJ); M.Sc. Thaili Conte (Vale) e Dra. Thalita Dias Pinheiro Caldas (DEQM/PUC-Rio), selecionou cinco destaques:

Destaque Científico: Livia Gonçalves Leida Soares pela apresentação do trabalho "*Caracterização química de elementos Terras Raras em amostras de carbonatos por ICP-MS/MS*", sob supervisão do Dr. Arnaldo Alcover Neto.

Destaque Tecnológico: Mariane Costalonga Aguiar pela apresentação do trabalho "*Economia circular no setor de rochas ornamentais por meio do uso do Fibro em artefatos de cerâmica vermelha*", sob supervisão da Dra. Mônica Castoldi Borlini Gadioli.

Destaque entre os Graduados: Alan Dutra Pedruzzi pela apresentação do trabalho "*Otimização da absorção d'água de rochas aglomeradas produzidas a partir do planejamento Simplex-Lattice*", sob supervisão da Dra. Mônica Castoldi Borlini Gadioli.

Destaque entre os Técnicos: Caroline Diniz Valente Corrêa pela apresentação do trabalho "*Comparação de digestão de minérios de titânio usando forno de micro-ondas e fusão alcalina para determinação de titânio por técnicas espectroanalíticas*", sob supervisão do Dr. Arnaldo Alcover Neto.

Menção honrosa: Victor Hugo Mesquita Pereira pela apresentação do trabalho "*Primeira ocorrência de tungstênio nativo descrita no Brasil, Noroeste do Quadrilátero Ferrífero, Sudeste do Brasil*". Sob supervisão do Dr. Reinner Neumann e Dr. Felipe Emerson André Alves.

Fazem parte da comissão interna do Programa de Capacitação Institucional do CETEM: Dr. Otávio da Fonseca Martins Gomes (Coordenador do PCI/CETEM), Dr. Ysrael Marrero Vera, Dr. Andrey Linhares Bezerra de Oliveira, Dr. Fabio Giusti Azevedo de Britto, Dra. Mônica Castoldi Borlini 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.

Sílvia Cristina Alves França
Diretora do CETEM

Otávio da Fonseca Martins Gomes
Coordenador PCI/CETEM

SUMÁRIO

Otimização da absorção d'água de rochas aglomeradas produzidas a partir do planejamento Simplex-Lattice Alan Dutra Pedruzzi	8
Simulações de dinâmica molecular de interfaces orgânico-aquosas sob influência de extratantes organofosforados Alexandre Moni Pereira	16
Avaliação dos parâmetros físico-químicos e nutricionais na biolixiviação de minério laterítico do centro-oeste do Brasil Ana Carolina de Oliveira Santana	23
A influência de distintas operações de processamento mineral na bio-oxidação de sulfetos minerais Andriela Dutra Noberto de Oliveira	31
A influência dos aspectos texturais e estruturais na microdureza de rochas ornamentais e a sua relação com fio diamantado Beatriz Carvalheira Moreira	38
Obtenção de hidróxido de lítio para produção de baterias Beatriz Teixeira Batista	45
Avaliação do uso de etanol para eliminação de boro utilizado em fusões de amostras geológicas para determinação elementar por técnicas espectrométricas Brenda da Silva Pissurno	49
Parâmetros operacionais na determinação da densidade e porosidade aparentes e absorção de água de rochas ornamentais em laboratório Bruno Filgueiras Conde Piacesi	52
Processamento de amostra de rocha fonolito e dunito para a produção de materiais de referência certificado de remineralizadores de solo Carla de Matos Ribeiro	55
Comparação da digestão de minérios de titânio usando forno de micro-ondas e fusão alcalina para determinação de titânio por técnicas espectroanalíticas Caroline Diniz Valente Corrêa	62
Refino do hidróxido de lítio (LiOH) de grau técnico para grau bateria Caroline Rodrigues dos Santos Brígido	65
Avaliação do impacto ambiental gerado por resíduos provenientes da indústria mineral: foco em nanopartículas Cristina Lúcia Silveira Sisinnio	72
A importância da mineração urbana para a gestão adequada dos resíduos eletroeletrônicos (REEE): proposta de um diagrama causal considerando a integração dos agentes e da cadeia de valor Emmanuelle Soares de Carvalho Freitas	79
Estudos de flotação aniônica direta em amostra de minério de ferro Ernande João Alvarenga dos Santos	86
Determinação de cloreto em amostras de solo por turbidimetria: Otimização da etapa de lixiviação assistida por ultrassom Fábio Silva da Costa	89
Avaliação da recirculação da água de processo e potencial redução de coletor catiônico na flotação reversa de minério de ferro Filipe Vasconcelos de Oliveira	92
Estudo cinético da lixiviação ácida sob alta pressão de minérios limoníticos Flávio de Almeida Lemos	99
Caracterização química de amostras geológicas por fluorescência de raios-X Gabriel Delier Santos da Silva	106
Avaliação toxicológica do uso de bioplástico na adubação do solo e resíduos na pavimentação de estradas Gisele Petronilho Heidelmann	110

Utilização de rochas ornamentais ricas em minerais potássicos como fonte alternativa de insumo agrícola via rochagem	118
Guilherme de Resende Camara	
Abertura de amostras minerais complexas com utilização de digestor por micro-ondas	125
Inês Gomes Fraga	
Estudo da extração de didímio em função do pH com D2EHPA 24%	130
Isabella Teixeira Ribeiro de Oliveira	
Educação ambiental em territórios com mineração: Abordagem ecossistêmica	134
João Marcelo Quintiliano Ramos	
Análise de características tecnológicas de amostras de quartzito utilizadas como rochas ornamentais	140
Larissa Soares Silva	
Possibilidades de investimento no desenvolvimento sustentável do município de Parauapebas (PA)	143
Layza da Rocha Soares	
Transferência de metodologias de modelagem molecular para aplicações de tecnologia mineral	150
Leonardo da Costa Bastos	
Determinação de FeO e Fe₂O₃^{total} em amostras de minério de ferro por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda	158
Lílian Irene Dias da Silva	
Caracterização química de elementos Terras Raras em amostras de carbonatos por ICP-MS/MS	165
Livia Gonçalves Leida Soares	
Estudo de comparação de softwares para processamento de imagens em estudos de distribuição de tamanho de bolha	171
Luiz Felipe Alves dos Santos	
Técnicas analíticas para caracterização mineral: aplicações científicas e tecnológicas às gemas	178
Luiza Almeida Villar de Queiroz	
Desenvolvimento de compósito de policarbonato e resíduos de rochas ornamentais para utilização como armações de óculos	185
Marceli do Nascimento da Conceição	
Avaliação do gnaiss facoidal presente na fachada no 1º Prédio dos Correios no Brasil	192
Marcelle Lemos Amorim de Cerqueda	
Os processos de autuação de mineradoras pelo pagamento indevido dos royalties da mineração no Brasil	199
Maria Pereira Lima Green	
Digestão de amostras minerais para caracterização química por técnicas espectrométricas	204
Mariana Mello Santos Cerveira Pereira	
Avaliação do potencial de solubilização de potássio presente em rochas e resíduos de rochas por microrganismos	210
Mariana Ruiz Frazão do Nascimento	
Economia circular no setor de rochas ornamentais por meio do uso do FiBRO em artefatos de cerâmica vermelha	217
Mariane Costalonga de Aguiar	
Padronização de determinação de perda ao fogo por balanças termogravimétricas automatizadas	224
Matheus Rodrigues Muniz	
Geração de imagens minerais sintéticas para modelos de aprendizado profundo usando GANs	227
Nancy Baygorrea	
Flotação em coluna de lama de ferro utilizando coletores amida-amina	235
Rafael Santos Monteiro	
Investigação da influência das condições operacionais na produção de rochas aglomeradas	240
Rondinelli Moulin Lima	
Lixiviação atmosférica de minério laterítico empregando ácido sulfúrico para a extração de níquel e cobalto	247
Samuel Cursino Faria	

Operações de desaguamento na indústria mineral Suellen Cristina da Silva Marques dos Santos	251
Monitoramento longitudinal da contaminação de peixes por mercúrio e avaliação de riscos à saúde humana por ingestão de pescado contaminado Thainá de Lima Farinchon	259
Estudos de flotação aniônica direta de rejeito de minério de ferro para produção de areia Thais Oliveira de Siqueira	266
Influência da porcentagem de sólidos na concentração por flotação de lamas de minério de ferro Thalia Lopes de Sousa	273
Primeira ocorrência de tungstênio nativo descrita no Brasil, Noroeste do Quadrilátero Ferrífero, sudeste do Brasil Victor Huggo Mesquita Pereira	279
Apoio a estudos de concentração mineral por meio da deslamagem Yuri Soares da Conceição	288

Otimização da absorção d'água de rochas aglomeradas produzidas a partir do planejamento Simplex-Lattice

Optimization of water absorption of agglomerated stones produced from Simplex-Lattice design

Alan Dutra Pedruzzi

Bolsista PCI, Eng. Minas

Mônica Castoldi Borlini Gadioli

Supervisora, Engenheira Química, D.Sc.

Resumo

Os resíduos gerados na produção de rochas ornamentais podem ser utilizados como matéria-prima na fabricação de novos materiais. A sua utilização como matéria prima para fabricação de rochas aglomeradas vem demonstrando um grande potencial tecnológico e econômico. O objetivo desse estudo foi utilizar o planejamento de mistura Simplex-Lattice e otimizar o seu modelo estatístico para encontrar a proporção granulométrica que produza rochas aglomeradas com a menor absorção d'água. As rochas aglomeradas foram produzidas seguindo o planejamento Simplex-Lattice, variando as proporções de partículas grossas, médias e finas. O modelo estatístico gerado foi otimizado por meio da função desejabilidade para ser obter a rocha aglomerada com menor absorção de água. Analisando somente os resultados do planejamento, a rocha com a proporção de 66,67% de grosso, 16,66% de médio e 16,66% de fino foi a que apresentou a menor absorção d'água (0,11%). Entretanto, por meio da otimização do modelo estatístico cúbico completo possibilitou identificar a melhor proporção entre as variáveis de mistura. De acordo com a otimização a combinação de 55,56% de grosso, 22,78% de médio e 21,66% de fino apresenta uma absorção de água de aproximadamente 0,06%.

Palavras-chave: rochas aglomeradas; resíduos; absorção d'água; rede simplex; processos de otimização.

Abstract

Waste generated in the ornamental stone production can be used as raw material in the manufacture of new materials. Its use as a raw material for the manufacture of agglomerated stone has demonstrated great technological and economic potential. The objective of this study was to use Simplex-Lattice mixture design and optimize its statistical model to find the particle size ratio that produces agglomerated stones with the lowest water absorption. The agglomerated stones were produced following the Simplex-Lattice design, varying the proportions of coarse, medium and fine particles. The statistical model generated was optimized using the desirability function to obtain the agglomerated stone with the lowest water absorption. Analyzing only the design results, the stone with a proportion of 66.67% coarse, 16.66% medium and 16.66% fine was the one with the lowest water absorption (0.11%). However, through the optimization of the full cubic statistical model, it was possible to identify the best proportion between the mixing variables. According to optimization, the combination of 55.56% coarse, 22.78% medium and 21.66% fine presents a water absorption of approximately 0.06%.

Keywords: agglomerated stones; waste; water absorption; simplex design; optimization processes.

1. Introdução

As rochas aglomeradas ou conhecidas comercialmente como rochas artificiais tornaram-se uma opção a substituição das rochas naturais, podendo apresentar aparência semelhante e propriedades tecnológicas superiores. Segundo a EN 14618, esses materiais são definidos como compósitos formados por uma mistura de resina, agregados minerais e aditivos. Podendo ser aplicadas como material de revestimento interno em acabamento obras civis, com diferentes tamanhos, formas e cores (DEMARTINI, 2018).

O mercado brasileiro de rochas aglomeradas tem demonstrado uma crescente expansão que vem se fortalecendo desde o ano de 2018. Apenas em 2021, as importações de rochas aglomeradas foram 71% superiores as rochas naturais (CHIODI FILHO, 2021).

De acordo com Vidal (2014), na lavra e beneficiamento de rochas ornamentais, 80% da matéria prima são transformadas em resíduos. Destacando a mineração de rochas ornamentais como uma agente geradora de impactos ambientais. Diante dos impactos ambientais decorrentes do acúmulo de resíduos de rochas ornamentais, torna-se fundamental buscar alternativas sustentáveis para seu aproveitamento, enfatizando a economia circular.

Carvalho et al (2018), verificaram em seus estudos, que a utilização de resíduos de rochas ornamentais como matéria prima para fabricação de rochas aglomeradas, demonstra um grande potencial tecnológico e econômico. Esses materiais têm mostrado propriedades mecânicas superiores em comparação com as rochas naturais, devido principalmente a baixos valores de absorção d'água, se qualificando como uma opção mais adequada para condições de serviço exigentes (AGRIZZI et al., 2022).

De maneira a ajudar no desenvolvimento de rochas aglomeradas, a rede Simplex-Lattice é um planejamento de mistura que vem auxiliando na combinação das composições granulométricas dos agregados minerais incorporados, de modo a encontrar a melhor proporção granulométrica que potencialize as propriedades do material (GOMES et al., 2018).

No desenvolvimento de novos produtos ou mesmo de rochas aglomeradas, processos de otimização também são importantes para buscar as melhores condições de desenvolvimento e formulação, com alta qualidade e viabilidade econômica (BONA et al., 2000). A utilizando da metodologia de superfície de resposta (MSR) em experimentos, engloba um conjunto de técnicas avançadas de planejamento experimental que auxiliam na otimização da melhor condição de resposta. Pois a MSR apresenta uma facilidade de interpretação e avaliação das relações entre respostas e variáveis de condição (NOVAES et al., 2017).

2. Objetivos

Este estudo tem como objetivo, a utilização do planejamento de mistura Simplex-Lattice para a produção de rochas aglomeradas com resíduos de quartzito e a otimização do modelo estatístico para encontrar a proporção granulométrica que produza rochas aglomeradas com valores mínimos de absorção d'água.

3. Material e Métodos

As rochas aglomeradas foram produzidas por meio da combinação de agregados minerais e resina, de acordo com EN 14618. As rochas foram fabricadas utilizando resíduos de rochas ornamentais denominadas geologicamente como quartzito. Como matriz polimérica, foi usada a resina epóxi.

Para a confecção dos materiais, os resíduos de quartzito foram divididos em três diferentes distribuições granulométricas: grosso (2,38 a 0,707 mm), médio (0,707 a 0,063 mm) e fino (< 0,63 mm). A distribuição granulométrica dos resíduos grosso e médio foi obtida a partir de pedaços de chapas e casqueiros oriundos do esquadramento de blocos de quartzito. Os processos de cominuição primária e secundária foram aplicados utilizando um britador de mandíbulas e moinho de rolos, por fim, os resíduos cominuídos foram peneirados até se obter as granulometrias desejadas. Já os resíduos finos foram coletados do tear multifio.

Foi utilizado um planejamento estatístico Simplex-Lattice (Figura 1) para encontrar a melhor proporção de mistura das diferentes faixas granulométricas dos resíduos. Foram analisadas 14 combinações granulométricas, entre grosso, médio e fino, conforme apresentado na Tabela 1. O planejamento foi realizado em duplicata.

Tabela 1. Planejamento Simplex.

Rochas	Grosso (%)	Médio (%)	Fino (%)
1	100,00	0,00	0,00
2	0,00	100,00	0,00
3	0,00	0,00	100,00
4	33,33	66,67	0,00
5	33,33	0,00	66,67
6	0,00	33,33	66,67
7	66,67	33,33	0,00
8	66,67	0,00	33,33
9	0,00	66,67	33,33
10	33,33	33,33	33,33
11	66,67	16,67	16,67
12	16,67	66,67	16,67
13	16,67	16,67	66,67
14	33,33	33,33	33,33

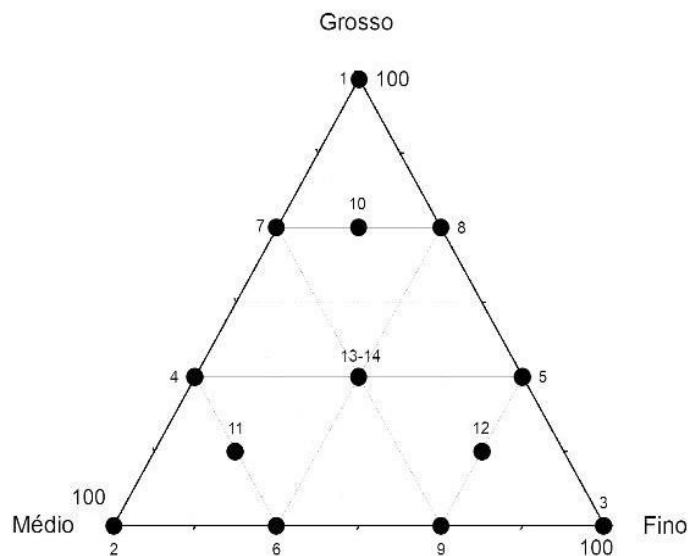


Figura 1. Representação do planejamento Simplex.

As rochas aglomeradas foram produzidas possuindo 1200g, sendo 90% (1080g) de resíduos de quartzito e 10% (120g) de resina epóxi. A produção das placas foi executada na usina piloto do CETEM/NR-ES em uma prensa hidráulica manual, com uma pressão aplicada de 33,29 MPa, durante um período de 20 minutos, a uma temperatura constante de 90°C com vibração e vácuo, nas dimensões de 200x200 e 10 mm de espessura, sendo essa metodologia conhecida como vibro-termo-compressão à vácuo. Após a fabricação, as placas foram submetidas ao processo de pós cura em uma estufa por 5 horas, a temperatura de 60°C.

Como resposta para o planejamento Simplex-Lattice foi avaliado a absorção de água das rochas produzidas. Para isso, as placas foram cortadas em corpos de prova com dimensões de 50 x 50 mm e foi utilizada uma balança Marte Científica modelo AD 2000, seguindo a norma EN 14617-1 (AENOR, 2013).

Com os resultados obtidos a função de desejabilidade foi utilizada para realizar a otimização do modelo estatístico. Essa função é um dos principais métodos de otimização para experimentos multivariáveis, principalmente para encontrar condições, que fornecem a resposta mais desejada (FERNANDES, 2016). O objetivo da desejabilidade foi encontrar uma condição que minimizasse a absorção de água.

Novaes et al (2017) defende em seus estudos, que a função de desejabilidade na otimização de métodos analíticos oferece consideráveis vantagens, como economia, eficiência e uma abordagem mais objetiva na otimização de procedimentos com múltiplas respostas.

Como método de otimização, a função de desejabilidade se fundamenta na conversão de cada resposta individual em uma grandeza adimensional de desejabilidades individuais (d_j). Com valores limitados ao intervalo [0,1], sendo 0 para um valor inaceitável, e 1 para o valor desejável (NOVAES et al., 2017). Utilizando esta conversão, se torna possível combinar os resultados experimentais encontrados para diferentes ordens de grandeza. Uma vez que, as funções de desejabilidades são especificadas, a desejabilidade global (D) é

normalmente definida como a média geométrica das (m) desejabilidades individuais (di) (Equação 1). Com isso, o processo de otimização se reduz à simples função de se calcular os níveis das variáveis que maximizem a desejabilidade global. A desejabilidade individual (d) pode ser descrita com base em uma função por partes. Nesta função, as faixas de aceitação são representadas por limites, sendo limite inferior (LI) e limite superior (LS), delimitados de acordo com uma resposta (y), que apresente um valor alvo ótimo (V) (Equação 2).

$$D = \sqrt[m]{(d_1 d_2 d_3 \dots d_m)} \quad (1)$$

$$d = \begin{cases} \left(\frac{y - LI^s}{V - LI} \right) & \text{se } LI \leq y \leq V \\ \left(\frac{y - LS^t}{V - LS} \right) & \text{se } V \leq y \leq LS \\ 0 & \text{se } y < LI \text{ ou } y > LS \end{cases} \quad (2)$$

Como o valor de d trabalha em intervalos [0,1], quando uma desejabilidade for igual a 1, demonstrará que a resposta y está coincidindo exatamente com o valor do alvo V, contudo, se o valor da resposta y começar a se afastar do alvo V, alcançando os limites, a desejabilidade irá cair, tornando-a 0.

A relação entre a taxa de variação da desejabilidade e a resposta estimada pelo modelo é determinada pelos valores dos expoentes s e t. Ao ajustar esses valores, podemos acelerar ou desacelerar essa variação, permitindo assim, conceder diferentes níveis de desejabilidade a diferentes respostas. Se estes expoentes assumirem pesos iguais a 1, a função de desejabilidade é linear e quando forem maiores do que 1, uma maior importância é dada aos valores perto do ótimo (NOVAES et al., 2017).

4. Resultados e Discussão

A Tabela 2 apresenta os resultados dos ensaios de índices físicos das rochas aglomeradas fabricadas utilizando o planejamento Simplex-Lattice. De acordo com os resultados, verificou-se que a rocha com a combinação 11 obteve a menor absorção d'água (0,11±0,01 %). Demonstrando a mistura 11 ser a melhor proporção granulométrica para a fabricação de rochas aglomeradas com resina epóxi. Esta proporção também foi encontrada por Agrizzi et al. (2020) em um planejamento Simplex-Lattice para produção de rochas aglomeradas com resina poliuretana vegetal. Os autores encontraram valores d e absorção d'água de 0,14 ± 0,06 % respectivamente, resultados semelhantes aos encontrado neste trabalho para rochas aglomeradas produzidas com resina epóxi.

Tabela 2. Resultados do ensaio de índices físico realizado com as rochas aglomeradas do planejamento SIMPLEX.

Rochas	Grosso (%)	Médio (%)	Fino (%)	Absorção D'água (%)
1	100	0	0	1,65 ± 0,17
2	0	100	0	1,60 ± 0,09
3	0	0	100	7,05 ± 0,35
4	33,33	66,67	0	0,92 ± 0,11
5	33,33	0	66,67	2,99 ± 0,20
6	0	33,33	66,67	3,94 ± 0,49
7	66,67	33,33	0	0,89 ± 0,13
8	66,67	0	33,33	0,28 ± 0,03
9	0	66,67	33,33	1,00 ± 0,08
10	33,33	33,33	33,33	0,46 ± 0,08
11	66,67	16,67	16,67	0,11 ± 0,01
12	16,67	66,67	16,67	1,00 ± 0,02
13	16,67	16,67	66,67	2,25 ± 0,14
14	33,33	33,33	33,33	0,62 ± 0,01

Com base nos resultados experimentais, as variáveis independentes: Grosso (G), Médio (M) e Fino (F), foram quantificadas em um modelo cúbico completo (Equação 3). Este modelo apresentou a melhor correlação entre os dados experimentais de mistura apresentando um coeficiente de ajuste de $R^2 = 0,9764$.

$$y = 1,63G + 1,56M + 7,06F - 2,75GM - 12,70GF - 8,51MF - 8,70GMF - 2,06GM(G - M) - 2,76GF(G - F) - 2,45MF(M - F) \quad (3)$$

Com finalidade de encontrar a melhores condições que apresente a mistura granulométrica com a menor porcentagem de absorção d'água, realizou-se um processo de otimização em superfície de resposta usando a função de desejabilidade. A análise realizada é mostrada na Figura 2.

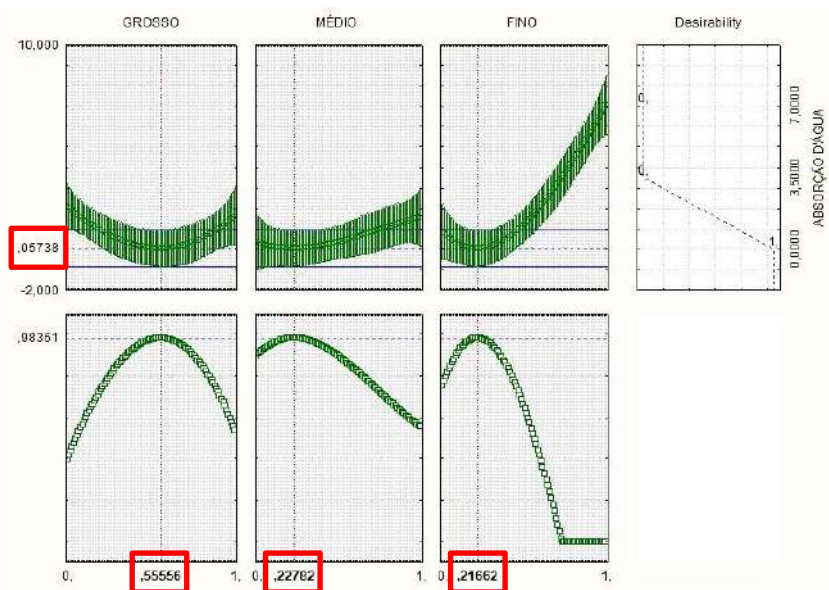


Figura 2. Análise de desejabilidade da otimização das respostas: Grosso, Médio e Fino.

Conforme a Figura 2, a condição ótima da função de desejabilidade para as misturas granulométricas encontradas foram: 55,56 % de Grosso, 22,78 % de Médio e 21,66% de Fino. De acordo com a otimização, essa mistura seria que apresentaria valores de absorção d'água mais próximos de zero, indicando o valor próximo de 0,06 %, numa confiabilidade de 98,36%.

5. Conclusão

De acordo com os resultados, a rocha com a mistura 11, que apresenta a proporção granulométrica de 66,67% grosso, 16,67% médio e 16,67% de fino, obteve os melhores resultados, indicando menor absorção de água. Sendo essa mistura, uma alternativa para fabricação de rochas aglomeradas que atendam aos requisitos tecnológicos para materiais de revestimento em ambientes com maior umidade.

A quantificação das variáveis de resposta Grosso, Médio e Fino em um modelo cúbico completo permitiu encontrar a melhor correlação entre os dados experimentais. Com o modelo foi possível realizar a otimização da variável resposta por meio da função de desejabilidade. A condição ótima de mistura granulométrica encontrada foi de 55,56 % de Grosso, 22,78 % de Médio e 21,66% de Fino, obtendo um valor de aproximadamente 0,06% de absorção de água.

A minimização da absorção de água é importante porque dentre as patologias em rochas aglomeradas, a infiltração de líquidos é a que mais pode gerar problemas de manchamento e deterioração estrutural, devido a contatos prolongados e repetitivos. Estudar formas de otimizar composições granulométricas que apresentem porcentagens de absorção d'água mínimas se torna algo fundamental, colaborando para que o material mantenha sua qualidade e resistência ao longo de sua vida útil.

6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida (processo n. 306299/2023-9), aos técnicos do LABRO/NR-ES, aos pesquisadores Rondinelli Moulin Lima e Mariane Costalonga de Aguiar pela colaboração no trabalho e a empresa PETTRUS LTDA.

7. Referências Bibliográficas

AENOR – ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. **UNE-EN 14617** – Piedra aglomerada. Métodos de ensayo. Parte 1: Determinación de la densidad aparente y la absorción de agua, 2013. AGRIZZI, C.P.; CARVALHO, E.A.S.; GADIOLI, M.C.B.; BARRETO, G.N.S.; AZEVEDO, A.R.G.; MONTEIRO, S.N.; VIEIRA, C.M.F. **Comparison between synthetic and biodegradable polymer matrices on the development of quartzite waste-based artificial stone**. Sustainability, v. 14, n. 11, p. 1-18, 2022.

BONA, E.; BORSATO, D.; SILVA, F.S.S.R.; HERRERA, P.R. **Aplicativo para otimização empregando o método simplex seqüencial**. Acta Scientiarum, p. 1201-1206, 2000.

CARVALHO, E.A.S.; VILELA, N.F.; MONTEIRO, S.N.; VIEIRA, C.M.F.; SILVA, L.C. **Novel Artificial Ornamental Stone Developed with Quarry Waste in Epoxy Composite**. Materials Research, 2018.

CHIODI FILHO, C. **Balço das exportações e importações brasileiras de materiais rochosos naturais e artificiais de ornamentação e revestimento em 2021**. Disponível em: https://abirochas.com.br/wp-content/uploads/2022/03/Informe-01_2022-Exportacoes-2021.pdf. Acesso em: 17 de out. 2023.

DERMATINI, T.J.C.; RODRÍGUEZ, R.J.S.; SILVA, F.S. **Physical and mechanical evaluation of artificial marble produced with dolomitic marble residue processed by diamond-plated bladed gang saws**. Journal of materials Research and Technology, 2018.

FERNANDES, J.C.B. **Função de desejabilidade na qualidade de biodiesel a partir das misturas de biodieseis de mamona e amendoim**. Dissertação (Mestrado em Ciências Agrárias), Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande -PB. 2016.

GOMES, M.L.P.M.; CARVALHO, E.A.S.; SOBRINHO, L.N.; MONTEIRO, S.N.; RODRIGUEZ, R.J.S.; VIEIRA, C. M.F. **Production and characterization of a novel artificial stone using brick residue and quarry dust in epoxy matrix**. Journal of Materials Research and Technology, v. 7; p. 492-498, 2018.

NOVAES, C.G.; YAMAKI, R.T.; DE PAULA, V.F.; DO NASCIMENTO JÚNIOR, B.B.; BARRETO, J.A.; VALASQUES, G.S.; BEZERRA, M.A. **Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies De Resposta - Parte I: Variáveis de Processo**. Revista Virtual de Química, p. 1184-1215, 2017.

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 RJ: CETEM/MCTI, 700p. 2014.

Simulações de dinâmica molecular de interfaces orgânico-aquosas sob influência de extratantes organofosforados

Molecular dynamics simulations of organic-aqueous interfaces under influence of organophosphorus extractants

Alexandre Moni Pereira

Bolsista PCI, Químico

Julio Cesar Guedes Correia

Supervisor, Químico Industrial, D. Sc.

Resumo

Extratantes organofosforados são essenciais para a extração, recuperação e purificação eficiente de metais presentes em minerais estratégicos. A cinética e o mecanismo desses processos dependem das propriedades da camada interfacial. A modelagem molecular oferece uma maneira prática de identificar interfaces em uma variedade de métricas, incluindo algumas de difícil caracterização experimental. Para desenvolver novos reagentes, é essencial compreender como diferentes fatores afetam tais propriedades. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi examinar como a cadeia lateral dos extratantes podem afetar variáveis importantes como espessura, tensão e estrutura interfacial além da Concentração Micelar Crítica (CMC) e outras. Os resultados obtidos estão em acordo com a literatura existente. Algumas características discordam do padrão esperado considerando a ramificação. O que pode ser atribuído à dinâmica de partição e aos mecanismos de estabilização.

Palavras-chave: extração por solvente; modelagem molecular; interface líquido-líquido; concentração micelar crítica-CMC; estrutura molecular.

Abstract

Organophosphorous extractants are essential for the efficient extraction, recovery, and purification of metals from key minerals. These processes' kinetics and mechanism depend on the properties of the interfacial layer. Molecular modeling provides a practical way to identify interfaces on a variety of metrics, including some that could be difficult to characterize experimentally. In order to design new reagents, it is essential to understand how different factors affect various properties. Therefore, the goal of this work was to examine how the side chain of the extractants affected important variables as interfacial thickness, tension, structure, and Critical Micelle Concentration (CMC), among others. The resulting results are consistent with the existing literature. Some characteristics behave differently from the expected branching trend shown. This may be attributed to partitioning dynamics between phases and energy stabilization mechanisms.

Keywords: solvent extraction; molecular modeling; liquid-liquid interface; critical micelle concentration-CMC; molecular structure.

1. Introdução

A extração de íons metálicos de uma solução aquosa para uma fase orgânica é um processo de separação de grande relevância científica e tecnológica, notável pelo seu aspecto sustentável e pela capacidade de recuperação mesmo em concentrações baixas. A extração por solvente é amplamente empregada na purificação e recuperação de diversos metais, bem como na remediação de resíduos, entre outras aplicações (PREMADASA et al., 2022).

O estudo do efeito dos extratantes nas interfaces líquido-líquido tem sido uma tendência crescente na busca por compreender e estabelecer relações entre propriedades físicas e potencial de extração. Esse interesse se concentra, em particular, no composto D2EHPA (ácido bis(2-etilhexil) fosfórico), abrangendo desde a definição da atividade e a relação com a estrutura (Raatz; Klapper, 2013), até o cálculo da estabilidade da membrana, correlação com a concentração micelar crítica (CMC) e termoquímica, ou simplesmente a caracterização da interface (BISWAS; BANU; ISLAM, 2003). É nessa região que ocorre o primeiro contato entre o metal e o extratante, o que ressalta a importância do entendimento da mesma.

Em um estudo recente, Premadasa et al. (2022) investigaram a organização do D2EHPA e do seu isômero de cadeia linear, o DOP (ácido dioctilfosfórico), na interface por meio de espectroscopia SFG e medição de tensões interfaciais. Os resultados indicaram um efeito significativo da cadeia de carbono no empacotamento interfacial.

Através da modelagem molecular, é possível obter informações detalhadas e avaliar as propriedades e características físicas de um sistema, utilizando modelos baseados em termodinâmica estatística, mecânica clássica ou quântica. A avaliação da evolução de um sistema ao longo de um tempo definido por meio da modelagem molecular é conhecida como dinâmica molecular (MD). Essa técnica é amplamente empregada para caracterizar interfaces em métricas que muitas vezes são difíceis de determinar experimentalmente, como a estruturação de espécies, a espessura e a energia de formação de interface. Além disso, outras métricas como a tensão interfacial (IFT) também podem ser obtidas.

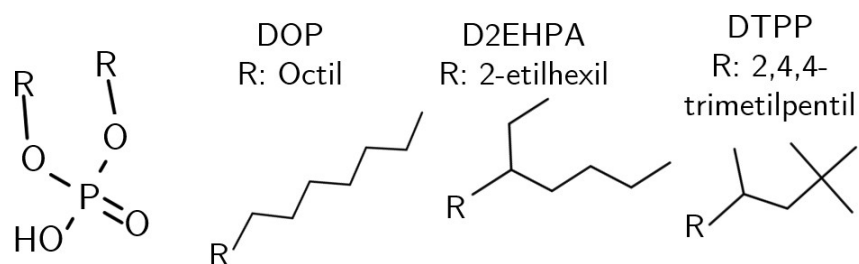


Figura 1. Fórmulas estruturais dos compostos estudados.

2. Objetivo

Avaliar o impacto em nível molecular das cadeias laterais de carbono de extratantes organofosforados nas propriedades interfaciais por meio de simulações de dinâmica molecular.

3. Material e Métodos

Os modelos otimizados de DODC (dodecano), D2EHPA (ácido di-2-etilhexil fosfórico), DOP (ácido dioctil fosfórico) e DTPP (ácido di-2,4,4-trimetilpentil fosfórico) foram obtidos no banco de dados *Automated Topology Builder* (ATB) (MALDE et al., 2011), juntamente com os parâmetros do campo de força GROMOS. Para água foi utilizado o modelo SPC/E.

Para as dimensões X, Y e Z, foi utilizado um tamanho de caixa de 8x8x15 nm como configuração inicial. Para manter a área interfacial, as dimensões X e Y foram mantidas constantes ao longo das simulações. Apenas a dimensão em Z foi alterada, segundo as metodologias propostas na literatura (JIA et al., 2022; LIU et al., 2017).

O pacote Packmol (MARTINEZ et al., 2009), juntamente com o programa GEMS-PACK (SILVA; CORREIA, 2020), foi usado para construir os sistemas composto por: 12.700 moléculas de água e 1.016 DODCs, segundo mostrado na Figura 2. Nas interfaces, foram adicionadas concentrações variadas de cada extratante. A quantidade de extratantes variou de 0 a 128 moléculas. Os valores molécula/nm² das concentrações interfaciais correspondentes foram 0, 0,44, 0,66, 0,88, 1,06, 1,25, 1,44, 1,62, 1,81 e 2,0.

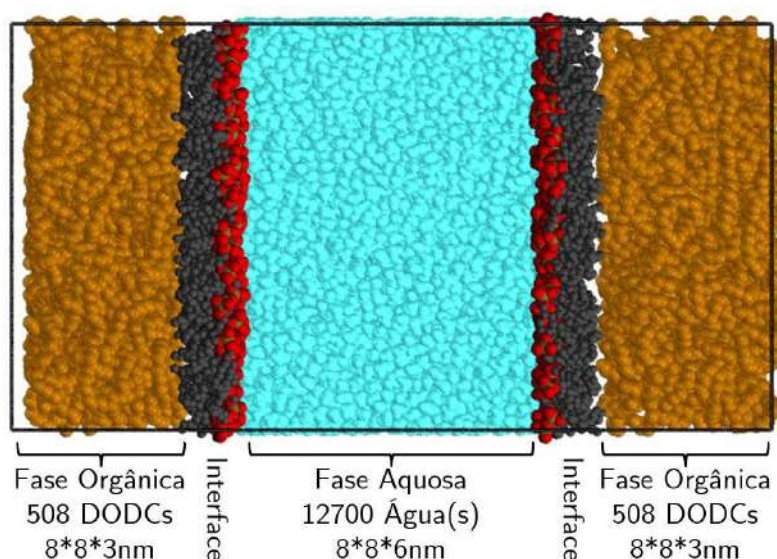


Figura 2. Esquema do sistema estudado, o número e tipo de extratantes na interface varia.

O programa GROMACS 2023.1 (BEKKER et al., 1993) foi utilizado para realizar as simulações. O algoritmo de *steepest descend* foi usado para minimizar a energia em cada modelo. O termostato *velocity rescale* foi então usado para realizar uma etapa de termalização de 1 ns sob condições NVT. Uma simulação NPnAT de 2 ns (pressão e temperatura constantes com uma área interfacial invariante) foi executada usando o barostato Berendsen em conjunto com o termostato anterior para atingir o equilíbrio do volume do sistema. Uma simulação NVT de 60 ns foi executada para a fase de produção e usando o termostato Nosé-Hoover. As seguintes configurações foram aplicadas a cada simulação: 1,4 Å cut-off das interações de van der Waals, temperatura de 298 K e as interações eletrostáticas calculadas com o método Particle Mesh Ewald (PME). A simulação NPT é executada a uma pressão de 1 atm.

4. Resultados e Discussão

A Função de Distribuição Radial (RDF) do átomo central P em relação aos átomos de P vizinhos e os perfis de densidade 1D e 2D superpostos de D2EHPA, DOP e DTPP, respectivamente, estão entre os principais dados estruturais das simulações e são exibidos na Figura 4. Em todas as concentrações, o D2EHPA apresenta os picos RDF mais elevados, sugerindo que agrega mais e deixa mais lacunas na interface. Os outros dois têm aproximadamente a mesma altura, mas o DOP, sendo o linear apresenta maior agregação. As distâncias dos átomos P-P em cada extratante em função da concentração interfacial são exibidas na figura 3.

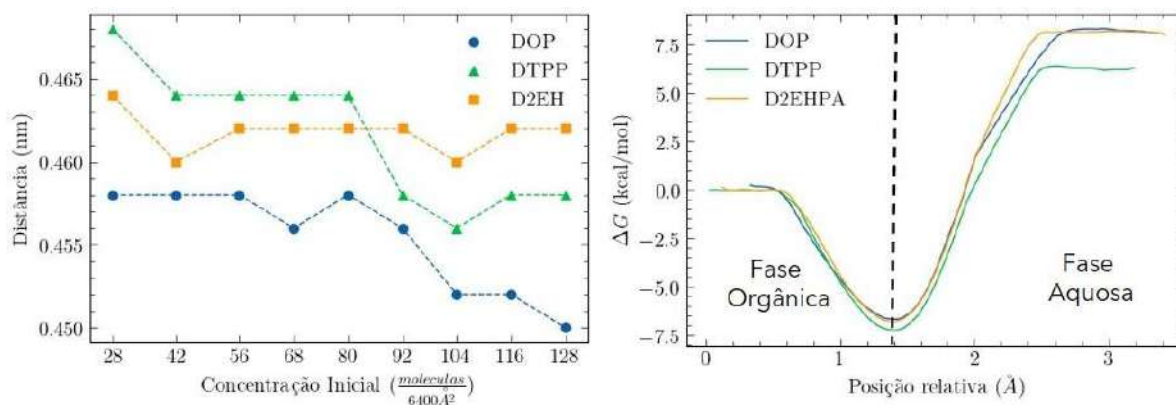


Figura 3. Na ordem de leitura, (1) Distância média dos átomos P-P em função do extratante e concentração e (2) Energia livre de Gibbs medida na transição dodecano-água.

A figura 3 mostra as distâncias dos átomos P-P em cada concentração e em baixas concentrações é possível observar uma correlação com o grau de ramificação dos extratantes: DTPP>D2EHPA>DOP. Níveis diferentes de concentração são observados nas curvas do DTPP e DOP, o que está relacionado com o saturamento da concentração interfacial, para o D2EHPA esse efeito é pouco observado, o que indica uma saturação em concentrações menores causando um menor impacto na tensão interfacial, como será discutido a seguir. Essa diferença entre os extratantes está principalmente relacionada com a solubilidade e migração dos extratantes em solução, efeito observado na energia livre de Gibbs de migração água-octano na Figura 3, e nas diferenças dos perfis de densidade da figura 4.

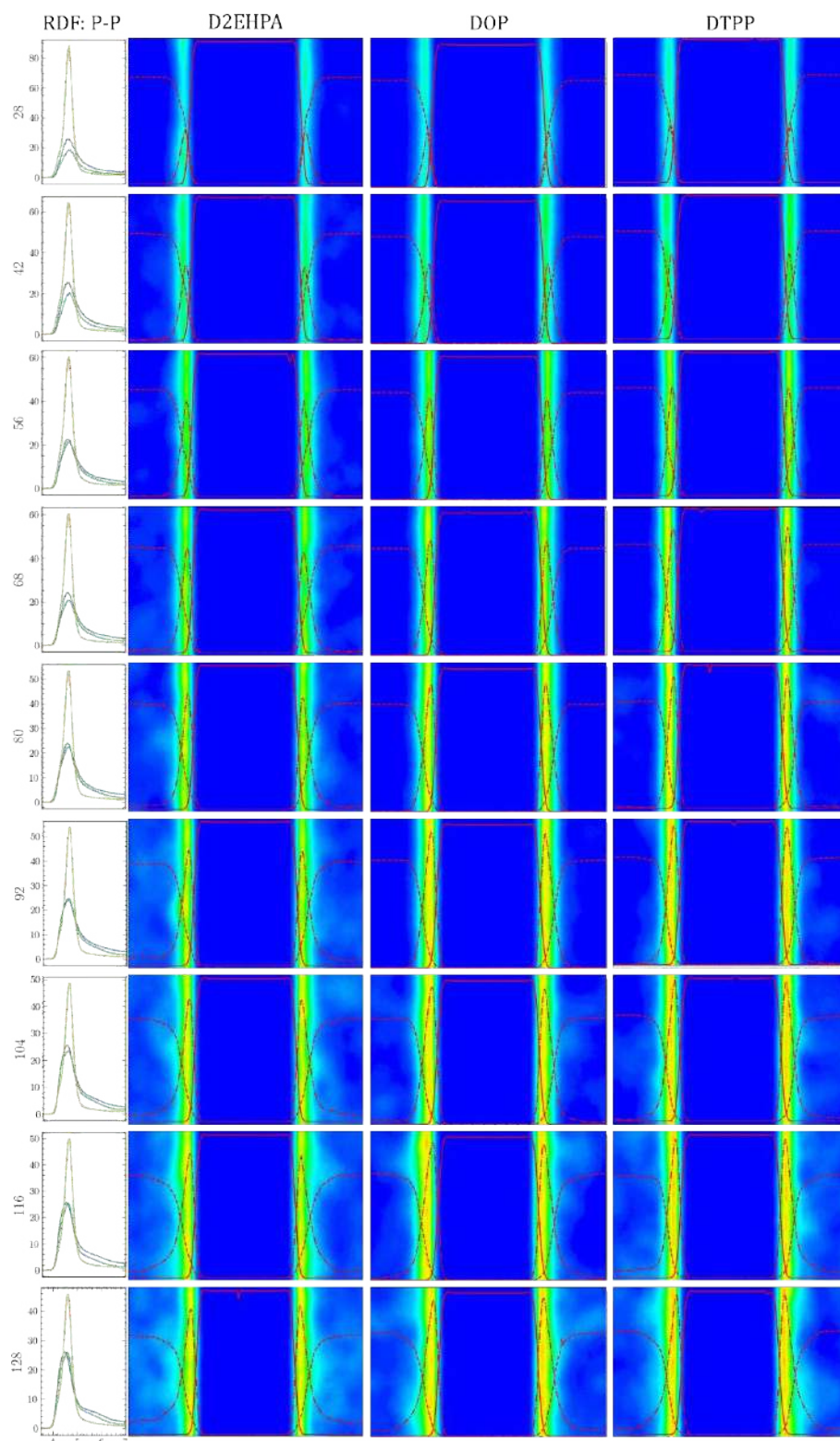


Figura 4. Na ordem de leitura, (1) RDFs P-P para os extratantes seguindo as cores por extratante dos gráficos anteriores, (2, 3 e 4) Perfis de densidade 1D e 2D superpostos de D2EHPA, DOP e DTTP, respectivamente.

Como observado na figura 4, à medida que a concentração aumenta, os picos da RDF alargam-se. O composto D2EHPA exibe fracamente esse comportamento, indicando agregação limitada na interface. Ele tende a migrar primeiro para a fase orgânica, influenciando consequentemente tanto os valores de Tensão Interfacial quanto a concentração interfacial, mostrados na figura Z.

Para DOP, D2EHPA e DTPP, os valores calculados da Concentração Crítica de Micelas (CMC) foram 74,29, 67,09 e 69,89 moléculas, respectivamente. Obtivemos valores de 86,14 Å² para DOP, 95,4 Å² para D2EHPA e 91,57 Å² para DTPP após conversão do CMC de número de moléculas para Å². Num estudo sobre D2EHPA, Biswas et al. (2003) definiram experimentalmente a CMC em n-hexano como 94,7 Å², o que é consistente com nosso valor teórico.

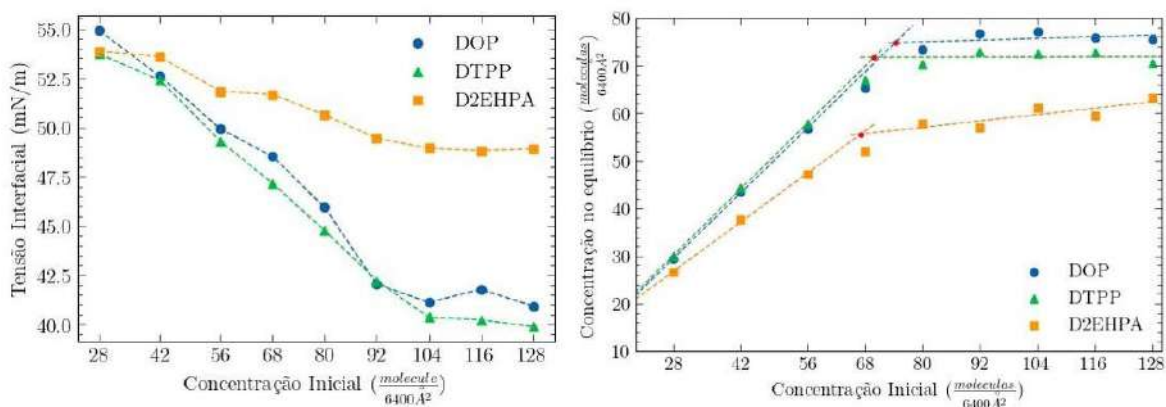


Figura 5. Na ordem de leitura, (1) Medidas de tensão interfacial e (2) concentração interfacial no equilíbrio, ambos em função do extratante e concentração.

5. Conclusão

Foram fornecidos esclarecimentos sobre os efeitos moleculares das cadeias laterais de carbono em extratores de solvente nas propriedades interfaciais. Diferenças notáveis foram encontradas quando o D2EHPA foi comparado a outros extratantes. Mais aglomeração, uma migração para a fase orgânica mais ampla e um impacto menor na tensão interfacial são vistos no D2EHPA. Estas características explicam a consolidação do D2EHPA como um poderoso extrator na extração por solvente. Apesar de correlacionadas, apenas as informações estruturais não explicam completamente o mecanismo de extração, informações de solubilidade e migração dos extratantes em solução se mostram essenciais para compreender esse complexo sistema.

6. Agradecimentos

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

7. Referências Bibliográficas

BEKKER, H. et al. Gromacs: A parallel computer for molecular dynamics simulations. **Physics computing** **92**, [s. l.], n. November 2019, p. 252-256, 1993.

BISWAS, R.K.; BANU, R.A.; ISLAM, M.N. Some physico-chemical properties of D2EHPA Part 2. Distribution, dimerization and acid dissociation constants in n-hexane/1 M (Na⁺,H⁺)SO₄²⁻ system, interfacial adsorption and excess properties. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 69, n. 1-3, p. 157-168, 2003.

JIA, J. et al. Molecular Dynamics Study on Performance of Olefin Sulfonate at the Decane–Water Interface: Effect of Molecular Architecture. **Fuel**, [s. l.], v. 308, p. 122013, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016236121018895>.

LIU, Z.Y. et al. Characterizing the impact of surfactant structure on interfacial tension: a molecular dynamics study. **Journal of Molecular Modeling**, [s. l.], v. 23, n. 4, 2017.

MALDE, A.K. et al. An Automated Force Field Topology Builder (ATB) and Repository: Version 1.0. **Journal of Chemical Theory and Computation**, [s. l.], v. 7, n. 12, p. 4026-4037, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ct200196m>.

MARTINEZ, L. et al. PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. **Journal of Computational Chemistry**, [s. l.], v. 30, n. 13, p. 2157-2164, 2009.

PREMADASA, U.I. et al. Understanding Self-Assembly and the Stabilization of Liquid/Liquid Interfaces: The Importance of Ligand Tail Branching and Oil-Phase Solvation. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 609, p. 807-814, 2022.

RAATZ, S.; KLAPPER, P. Using interfacial tension measurements to analyze the mechanism of zinc extraction with D2EHPA. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 134-135, p. 19-25, 2013.

SILVA, L.A.; CORREIA, J.C.G. GEMS-Pack: A Graphical User Interface for the Packmol Program. **Journal of Chemical Information and Modeling**, [s. l.], v. 60, n. 2, p. 439-443, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b00740>.

Avaliação dos parâmetros físico-químicos e nutricionais na biolixiviação de minério laterítico do centro-oeste do Brasil

Assessment of physicochemical and nutritional parameters on the bioleaching of lateritic ore from Brazilian Midwest

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

Claudia Cunha
Supervisora, Eng. Química, D. Sc.

Resumo

O presente trabalho avaliou os parâmetros tempo de experimento (x1), relação líquido-sólido (x2), concentração de glicose (x3) e pH (x4) na biolixiviação de Ni e Co de uma amostra de minério de Ni-laterita do centro-oeste brasileiro, mediada pelo fungo *Penicillium simplicissimum*. Ensaios delineados por um planejamento fatorial completo de dois níveis (2⁴) revelaram que as melhores condições de extração de Ni ocorreram em 10 dias de experimento, razão L/S = 1,0 % m/v, concentração de glicose de 20 g.L⁻¹ e pH 7, obtendo-se taxas de extração de 4,93%. Já as condições ótimas de extração de Co foram em 20 dias de experimento, razão L/S = 1,0 % m/v, concentração de glicose de 20 g.L⁻¹ e pH 7, obtendo-se taxas de extração de 52,01%. A partir dos resultados obtidos, foi possível verificar que as variáveis relação líquido-sólido e concentração de glicose tiveram boa influência na extração de Ni e que os parâmetros tempo de experimento, relação líquido-sólido e pH tiveram uma forte influência na extração de Co.

Palavras-chave: biolixiviação; níquel laterita; níquel, cobalto; fungos.

Abstract

The present work evaluated the parameters experiment time (x1), liquid-solid ratio (x2), glucose concentration (x3) and pH (x4) in the bioleaching of Ni and Co from a sample of Ni-laterite ore from the center western Brazil, mediated by the fungus *Penicillium simplicissimum*. Experiments designed by a complete two-level factorial design (2⁴) revealed that the optimal conditions for Ni extraction occurred at 10 days, a liquid-to-solid ratio of 1.0% w/v, a glucose concentration of 20 g.L⁻¹, and pH 7, resulting in extraction rates of 4.93%. The optimal conditions for Co extraction were at 20 days, a liquid-to-solid ratio of 1.0% w/v, a glucose concentration of 20 g.L⁻¹, and pH 7, obtaining extraction rates for Co of 52.01%. Based on the results obtained, it was possible to verify that the variables liquid-to-solid ratio and glucose concentration had a significant influence on Ni extraction, while the parameters experiment time, liquid-to-solid ratio, and pH had a strong influence on Co extraction.

Keywords: bioleaching; nickel laterite; nickel, cobalt; fungi.

1. Introdução

Os fungos são microrganismos dotados de estratégias bioquímicas que regulam a especiação, a toxicidade e a mobilidade dos metais no meio ambiente, e por isto, são conhecidos por desempenharem um papel importante na solubilização de metais e no intemperismo de minerais, através da excreção de ácidos orgânicos, sideróforos, enzimas extracelulares e metabólitos diversos. Assim, a biolixiviação mediada por fungos tem tido um papel relevante na recuperação de metais de resíduos sólidos e materiais eletrônicos, de solos e minérios de baixo teor (SCHIPPERS et al., 2013; BEHERA; MULABA-BAFUBIANDI, 2015; YANG et al., 2019).

No que diz respeito aos processos biolixiviativos, vários parâmetros físico-químicos e biológicos afetam a sua eficácia, pois a solubilização de metais só é alcançada de forma efetiva quando os sistemas de lixiviação proporcionam condições ótimas de crescimento microbiano. Tais condições incluem o ajuste das fontes nutricionais como carbono, nitrogênio e fósforo e suprimento de oxigênio; o ajuste dos fatores físico-químicos como pH, temperatura de lixiviação, estados físicos e químicos do mineral, relação líquido/sólido; o ajuste dos fatores biológicos tais como o período de pré-cultura e inóculo utilizado; resistência dos microrganismos aos íons metálicos e o período de biolixiviação (AMIRI et al., 2011, 2012).

Logo, tendo em vista a maximização da recuperação de metais em uma operação industrial, por exemplo, a otimização do processo é de suma importância, ainda mais em processos biolixiviativos com inúmeros fatores influentes. Desse modo, a triagem inicial dos fatores mais relevantes do processo antes da otimização se faz necessária a fim de reduzir o número de ensaios experimentais e, portanto, o custo atrelado (AMIRI et al., 2011; YANG et al., 2019).

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

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

2.2. Objetivos específicos

Avaliar as variáveis tempo de experimento, relação líquido-sólido, concentração de glicose e pH, em ensaios exploratórios de extração de Ni e Co.

Analisar quantitativamente as espécies metálicas biossolubilizadas em solução por Espectrometria de Absorção Atômica.

3. Material e Métodos

3.1. Minério

O presente estudo 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). A Tabela 1 apresenta a composição elementar simplificada do minério de laterita limonita de Barro Alto, determinada por fluorescência de raios-X

Tabela 1. Composição elementar simplificada da laterita limonita Barro Alto.

Composição química	Al ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	NiO	SiO ₂
Teor Amostra (% mm) (cabeça analisada)	4,33	0,08	1,45	38	12,35	0,65	1,73	28,5

3.2. Microrganismo eterotrófico

Para a realização dos ensaios de biolixiviação foi utilizado o fungo filamentosso *Penicillium simplicissimum*, identificado como cepa 50, pertencente ao Banco de Microrganismos do Laboratório de Bioprocessos aplicados à Mineração (LABAM) – Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI). Este fungo foi gentilmente cedido pelo Instituto Federal de Geociências e Recursos Naturais (BGR), Hannover, Alemanha. Esta cepa fúngica é cultivada em placas de Petri contendo meio de cultivo Agar Batata Dextrose [infusão de batata (200 g.L⁻¹), glicose (20 g.L⁻¹) e ágar (17 g.L⁻¹)], e mantida em câmara-fria, a aproximadamente 4°C.

3.3. Experimentos de biolixiviação fúngica

Planejamento fatorial

As condições de biolixiviação de Ni e Co, a partir da amostra de minério laterítico, foram estudadas utilizando-se um planejamento fatorial completo tipo 2^K, contendo quatro variáveis e dois níveis, totalizando 16 ensaios. Assim, a fim de selecionar as variáveis significativas para a extração biológica de Ni (Y₁ = % Ni extraído, m/v) e Co (Y₂ = % Co extraído, m/v), as variáveis independentes estudadas foram x₁ = tempo de experimento (10 e 20 dias); x₂ = relação líquido-sólido (1 e 5 m/v %), x₃ = concentração de glicose (5 e 20 g.L⁻¹) e x₄ = pH (4 e 7). A matriz expandida do planejamento fatorial empregado está apresentada na Tabela 2. Vale ressaltar, que a faixa de valores dos fatores estudados foi determinada baseada na revisão da literatura.

Tabela 2. Matriz expandida do planejamento experimental $2^4= 16$ ensaios.

Ensaio	X1	X2	X3	X4
	Tempo de experimento	Relação L/S	[Glicose]	pH
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)

Tabela 2. Matriz expandida do planejamento experimental $2^4= 16$ ensaios. (cont.)

Ensaio	X1	X2	X3	X4
	Tempo de experimento	Relação L/S	[Glicose]	pH
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)

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

O delineamento experimental e as análises estatísticas de variância (ANOVA) e de regressão múltipla foram realizados utilizando o software STATISTICA versão 12 (StatSoft Inc., 2001).

Ensaio de biolixiviação em frascos agitados

Os ensaios de biolixiviação executados no presente estudo consistem na inoculação do microrganismo estudado em um meio de cultivo adequado a seu crescimento, enriquecido com uma concentração conhecida do minério de níquel laterítico, definida pelo planejamento fatorial. Para isto, todos os ensaios foram conduzidos em frascos *Erlenmeyers* com capacidade de 500 mL, contendo 300 mL de meio de cultivo Czapek Dox modificado [glicose (X3); NaNO₃: 3g.L⁻¹; MgSO₄.7H₂O: 0,5g.L⁻¹; K₂HPO₄: 1,0g.L⁻¹, KCl: 0,5 g.L⁻¹; FeSO₄.7H₂O: 0,01g.L⁻¹], sendo a concentração de glicose (X3) de cada ensaio estipulada pelo delineamento experimental. Da mesma forma, o pH (X4) do meio de cultivo foi ajustado de acordo com o planejamento fatorial, visto que o mesmo é uma das variáveis estudadas. Antes da inoculação do fungo, foram adicionados 3g (nível -1) ou 15 g (nível +1) de minério de Ni- laterita aos frascos contendo o meio de cultivo com o pH ajustado, sendo em seguida, autoclavados a 121°C por 15 min.

Após a inoculação, os frascos foram mantidos sob agitação constante (150 rpm) em uma incubadora com agitação orbital e temperatura controlada de 28°C, pelo período de tempo (X1) de 10 ou 20 dias, de acordo o nível estipulado pelo delineamento experimental para cada ensaio. 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. Portanto, após 10 ou 20 dias de incubação dos ensaios, a cultura fúngica de cada frasco foi centrifugada e filtrada. Desse modo, o licor obtido pela etapa anterior foi analisado quantitativamente para a determinação da concentração final dos valores metálicos (Ni, Co e Fe) solubilizados em solução, através de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS).

4. Resultados e Discussão

No presente trabalho, foi realizada uma triagem inicial dos parâmetros operacionais estatisticamente significativos através de um planejamento fatorial 2^4 (fatorial completo), totalizando 16 experimentos, a fim de se determinar os fatores que mais contribuem para a eficiência da extração biológica de metais, e que serão estudados em futuros experimentos, visando a posterior otimização do processo. Assim, para a avaliação do efeito dos parâmetros *tempo de experimento*, *relação líquido-sólido*, *concentração inicial de glicose* e *pH*, na biossolubilização de níquel e cobalto a partir de um minério de níquel laterita pelo fungo *Penicillium simplicissimum*, todos os experimentos foram realizados em duplicata e as médias das porcentagens de extração de Ni ($Y1 = Ni\%$, m/v) e Co ($Y2 = Co\%$, m/v) foram tomadas como resposta. Na Tabela 3 são apresentados os resultados da concentração ($mg.L^{-1}$) de Ni, Co e Fe extraídos no licor de biolixiviação dos 16 ensaios realizados, bem como a eficiência de extração (% m/v) de cada um.

Tabela 3. Resultados da concentração ($mg.L^{-1}$) de Ni e Co solubilizados e a eficiência de extração (%) nos ensaios de biolixiviação de Ni- laterita.

Ensaio	Massa amostra (g)	Concentração dos Elementos Extraídos no Licor (mg/L)			% Extração		
		Ni	Co	Fe	Ni	Co	Fe
1	3	2,35	2,71	4,19	1,73	46,14	0,16
2	3	3,08	2,80	1,64	2,27	47,58	0,06
3	15	3,10	2,80	2,45	0,46	9,53	0,02
4	15	3,33	2,84	1,87	0,49	9,67	0,01
5	3	3,59	2,58	2,16	2,64	43,84	0,08
6	3	5,55	2,92	3,60	4,08	49,71	0,14
7	15	2,99	2,24	1,65	0,44	7,61	0,01
8	15	3,85	2,85	1,77	0,57	9,70	0,01
9	3	3,12	2,80	2,35	2,30	47,67	0,09
10	3	4,20	2,94	1,94	3,09	50,05	0,07
11	15	0,69	2,67	2,06	0,10	9,07	0,02
12	15	3,09	2,79	1,84	0,45	9,50	0,01
13	3	6,71	2,80	3,50	4,93	47,67	0,13
14	3	6,17	3,06	2,05	4,54	52,01	0,08
15	15	2,75	2,36	1,63	0,40	8,04	0,01
16	15	6,29	2,99	2,14	0,93	10,18	0,02

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 3, de modo geral, o ensaio 13 foi o que apresentou maior porcentagem de extração de Ni (4,93%), enquanto que o ensaio 14 foi o que apresentou a maior porcentagem de extração de Co (52,01%). No geral, os resultados expressos na Tabela 3 indicam que o processo de biolixiviação de níquel e cobalto a partir de um minério de níquel laterita pelo fungo *Penicillium simplicissimum* foi seletivo para a extração de cobalto, enquanto obteve-se baixa extração de Ni e Fe em todos os ensaios. Ademais, também se observa que há uma grande variação nos valores de recuperação tanto de Ni (0,40 a 4,93 % m/v), como Co (7,61 a 52,01% m/v), nos 16 ensaios. Assim, tendo em vista a grande variação nos valores de extração, bem como as baixas recuperações de Ni, é de suma importância estudos de modelagem e otimização dos principais fatores que afetam a biossolubilização de metais a fim de que haja uma melhoria na eficiência do processo de forma a atingir maiores rendimentos e menos variações.

Embora, grande parte das pesquisas divulgadas na literatura sobre biolixiviação fúngica tenham sido direcionadas à recuperação de níquel, os resultados aqui apresentados mostraram que este tipo de biolixiviação pode ser um método mais eficaz para lixiviar Co de minérios lateríticos, do que os sistemas procarióticos convencionais. Tais resultados estão em concordância com o trabalho de Yang e colaboradores (2019), que obtiveram uma recuperação média de Co para três minérios de laterita de 65,9% e de 30,9% de recuperação de Ni.

Além disso, a baixa extração de Ni verificada no presente estudo pode possivelmente estar atrelada ao tipo de ácido orgânico excretado pelo fungo durante o processo de biolixiviação do minério laterítico. Amiri e colaboradores (2012), ao investigarem a cinética de biolixiviação de Mo, Ni e Al de um catalisador de hidrocrackeamento gasto, mediado pelo fungo *Aspergillus niger*, obtiveram uma extração relativamente baixa de Ni comparada a trabalhos realizados anteriormente pelo mesmo grupo. Os autores atribuem essa baixa extração a provável precipitação do Ni na presença do ácido oxálico, que é produzido e exsudado pelo fungo *A. niger*. O níquel lixiviado ao interagir com o ácido oxálico em solução forma o oxalato de níquel, que possui baixa solubilidade relatada. Outros autores também relataram menores extrações de Ni quando na presença de ácido oxálico. Portanto, é imprescindível a investigação dos ácidos orgânicos que são produzidos durante a biolixiviação visto que esses metabólitos são os atores principais nos processos biolixiviativos.

Por meio da análise de regressão múltipla dos dados experimentais, uma equação polinomial de primeira ordem foi obtida tanto para a extração de Ni (**Y1**, Eq. 1), como Co (**Y2**, Eq. 2):

$$Y1 = 1,838 - 2,717x_2 + 0,956x_3 - 0,747x_2x_3 \quad (1)$$

$$Y2 = 28,624 - 2,355x_1 - 38,921x_2 + 1,300x_4 - 1,155x_1x_2 + 1,257x_1x_3 - 1,232x_2x_4 \quad (2)$$

Os termos lineares das variáveis x_1 e x_4 e as interações entre x_1x_2 , x_1x_3 , x_1x_4 , x_2x_4 e x_3x_4 foram descartados como não significativos, conforme demonstrado na análise de variância (ANOVA) para a resposta **Y1** (% extração de Ni, Eq. 1). No caso da resposta **Y2** (% extração de Co), a variável x_3 e as interações entre x_1x_4 , x_2x_3 e x_3x_4 também foram descartadas por não serem significativas. Portanto, apesar da variação nos valores

de extração de ambos os metais, a análise estatística revelou (Figura 1) que as variáveis mais importantes para a lixiviação de Ni foram a Relação líquido-sólido (x2) e a concentração de glicose (x3). Enquanto para a lixiviação de Co, apenas a variável Concentração de glicose (x3) foi não-significativa ($p > 0,05$).

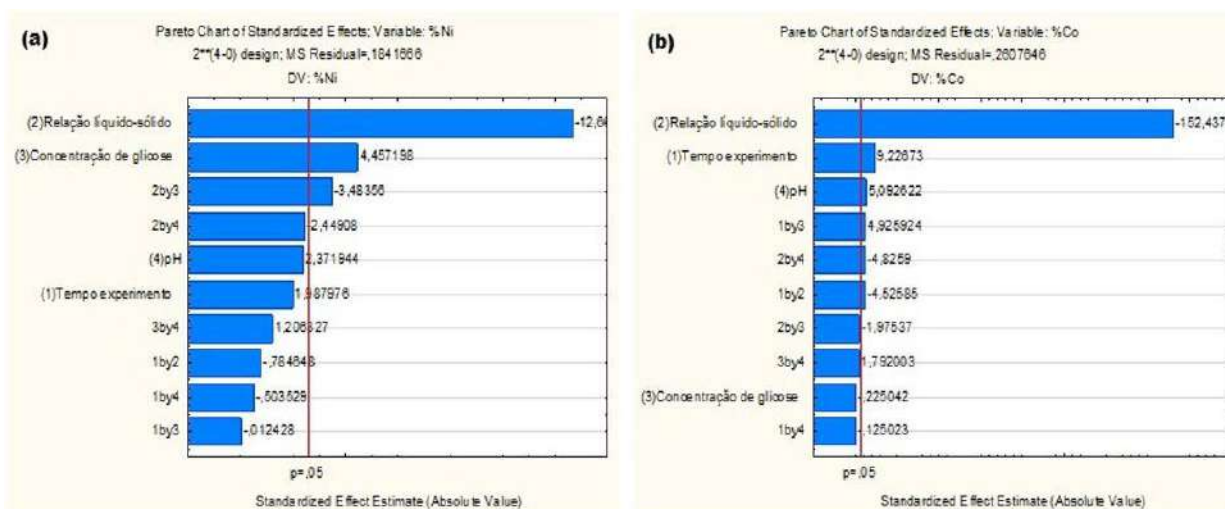


Figura 1. Diagrama de Pareto para os efeitos de variáveis como função da % de Ni (a) e Co (b) extraídos.

De acordo com os valores obtidos de R^2 , tanto para Y1 (0,97677), como para Y2 (0,99979), pode-se observar que a variação de 97% da resposta Y1 e 99% da resposta Y2 podem ser explicadas pelo modelo, ou seja, pelos fatores experimentais e suas interações. O erro padrão baixo de ambas as respostas indica a boa reprodutibilidade dos dados experimentais.

A biolixiviação é um processo dinâmico que sofre a influência de diferentes fatores físicos, químicos e biológicos. Por conseguinte, antes da otimização do processo, é crucial a triagem inicial dos parâmetros e a sua avaliação para a determinação de quais fatores são os ideais para o crescimento do fungo, quais induzem maior produção e excreção de metabólitos ácidos em cultura, de forma a terem maiores porcentagens de extração dos bens metálicos de interesse.

5. Conclusão

O estudo dos processos biolixiatiivos baseados em modelos estatísticos é uma ferramenta útil na avaliação dos efeitos dos parâmetros físico-químicos e nutricionais nas respostas esperadas. No presente trabalho foi possível observar estatisticamente que os efeitos das variáveis relação líquido-sólido e concentração de glicose foram significativas para a extração de Ni e que as variáveis tempo de experimento, relação líquido-sólido e pH foram significativas para a extração de Co de uma amostra de minério laterítico do centro-oeste do Brasil. De acordo com dados experimentais aqui apresentados, os rendimentos máximos de extração de Ni (4,93%) foram obtidos após 10 dias de experimento, a uma razão L/S = 1,0% m/v, contendo 20 g.L⁻¹ de glicose e pH 7. No entanto, a maior extração de Co (52,01%) ocorreu nos ensaios com duração de 20 dias, a uma razão L/S = 1,0% m/v, contendo 20 g.L⁻¹ de glicose e pH.

6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida; ao CETEM pela oportunidade; à D.Sc. Ellen Giese (In memorian), à D.Sc. Claudia Cunha e à D.Sc. Marisa Nascimento pela supervisão; 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

AMIRI, F., YAGHMAEI, S., MOUSAVI, S.M., SHEIBANI, S. Recovery of metals from spent refinery hydrocracking catalyst using adapted *Aspergillus niger*. **Hydrometallurgy**, v. 109, n. (1-2), p. 65-71, 2011. doi: 10.1016/j.seppur.2011.06.012.

AMIRI, F., MOUSAVI, S.M., YAGHMAEI, S., BARATI, M. Bioleaching kinetics of a spent refinery catalyst using *Aspergillus niger* at optimal conditions. **Biochemical Engineering Journal**, v. 67, p. 208-217, 2012. doi: 10.1016/j.bej.2012.06.011.

BEHERA, K.S., MULABA-BAFUBIANDI, A.F. Advances in microbial leaching processes for nickel extraction from lateritic minerals - A review. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 8, p. 1447-1454, 2015.

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. SCHIPPERS, A., HEDRICH, S., VASTERS, J., DROBE, M., SAND, W., WILLSCHER, S. 2013. Biomining: Metal Recovery from Ores with Microorganisms. **Adv Biochem Eng Biotechnol**, v. 123, p. 1-47. doi: 10.1007/10_2013_216.

YANG, Y., FERRIER, J., CSETENYI, L., GADD, G.M. Direct and Indirect Bioleaching of Cobalt from Low Grade Laterite and Pyritic Ores by *Aspergillus niger*. **Geomicrobiology Journal**. v.36, p.940-940. doi: 10.1080/01490451.2019.1654045.

A influência de distintas operações de processamento mineral na bio-oxidação de sulfetos minerais

The influence of different mineral processing operations on the bio-oxidation of mineral sulfides

Andriela Dutra Norberto de Oliveira
Bolsista PCI, Bióloga

Luís Gonzaga Santos Sobral
Supervisor, Eng Químico, PhD.

Resumo

A presença de sulfetos minerais em minérios auríferos representa um grande desafio nesses processos extrativos de ouro, uma vez que reagem com agentes lixivantes com o seu conseqüente consumo, levando a uma redução na eficácia dos referidos processos causando problemas operacionais. O processo biológico pré-oxidativo tem sido investigado como uma solução potencial para este desafio. O processo de bio-oxidação visa solubilizar os referidos sulfetos minerais, utilizando microrganismos autotróficos endógenos, como *Acidithiobacillus ferrooxidans*, linhagem LR, *Acidithiobacillus thiooxidans* (FG-01) e *Leptospirillum ferrooxidans* (ATCC 53992), reduzindo, posteriormente, o consumo dos agentes lixivantes supramencionados. Nesse estudo foram utilizadas diferentes operações de britagem, tais como o uso de britador de mandíbulas, moinhos de rolos de alta pressão (HPGR- high pressure grinding rolls) e fragmentação por pulso de alta voltagem (HVPF – high voltage pulse fragmentation), visando averiguar a influência dessas operações no processo bio-oxidativo dos sulfetos minerais presentes, que antecede o processo de extração do ouro encapsulado nas matrizes dos referidos sulfetos, diminuindo, substancialmente, o consumo dos agentes lixivantes do ouro presente, evitando, com isso, a operação de moagem que se configura como a mais dispendiosa da metalurgia extrativa.

Palavras-chave: bio-oxidação; minério de ouro; microrganismos; operações de moagem.

Abstract

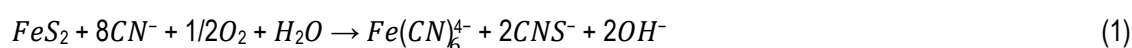
The presence of sulphide minerals in gold ores represents a major challenge in the gold extraction processes, as they react with leaching agents with their consequent consumption, leading to a reduction in the effectiveness of such processes, causing operational problems. The pre-oxidative biological process has been investigated as a potential solution to this challenge. The bio-oxidation process aims at solubilizing the aforementioned sulphide minerals, using endogenous autotrophic microorganisms, such as *Acidithiobacillus ferrooxidans*, LR strain, *Acidithiobacillus thiooxidans* (FG-01) and *Leptospirillum ferrooxidans* (ATCC 53992), subsequently reducing the consumption of the aforementioned leaching agents. In this study, different crushing operations were used, such as jaw crushers, high pressure grinding rolls (HPGR) and high voltage pulse fragmentation (HVPF), aiming at determining the influence of these operations on the bio-oxidative process of the sulphide minerals, preceding the gold extracting processes, reducing the consumption of leaching agents, thus avoiding the grinding operation which is considered the most expensive in extractive metallurgy.

Keywords: bio-oxidation; gold ore; microorganisms; grinding operations.

1. Introdução

Os processos extrativos de bens metálicos, a partir de minérios intemperizados ou de minérios contendo sulfetos minerais, são precedidos de etapas de processamento mineral (*i.e.*, britagem e moagem) para, em seguida, se optar pela melhor rota na obtenção dos bens metálicos em suas formas elementares com elevadas purezas. No caso dos minérios intemperizados a rota convencional é a lixiviação sulfúrica do minério disposto em uma pilha, utilizando partículas grosseiras oriundas das operações de britagem primária e secundária. No caso de minérios contendo sulfetos minerais é comum se utilizar a ustulação ou lixiviação sob pressão quando se trata de minérios auríferos, que visam disponibilizar as partículas de ouro, originalmente encapsuladas nas matrizes de algumas espécies minerais (*i.e.*, sulfetos minerais, sílica etc.) para, em seguida, serem solubilizadas por ação de soluções alcalinas de cianeto com formação dos respectivos ciano-complexos dos metais preciosos (*i.e.*, $Au(CN)_2^-$, $Ag(CN)_2^-$ etc.) de onde são eletrorrecuperados ou precipitados com zinco em pó (*i.e.*, processo *Merrill Crowe*). As distintas formas de processamento dos minérios supramencionados além de produzirem tamanhos distintos de partículas, podem, ainda, dependendo da técnica utilizada, produzir microfissuras propiciando o acesso de microrganismos autotróficos, responsáveis pela oxidação de sulfetos minerais, e agentes químicos oxidantes, a exemplo de íons férricos, como resultado da oxidação de sulfetos contendo esse elemento (*i.e.*, pirita, arsenopirita, bornita, calcopirita etc.). Este projeto se propôs a realizar testes bio-oxidativos comparativos visando acenar para a efetividade do processo extrativo de ouro, a partir de amostras do minério aurífero, contendo calcopirita – $CuFeS_2$, pirita – FeS_2 e pentlandita – $(Fe, Ni)_9S_8$, submetidas, primeiramente, a três formas distintas de britagem: britagem convencional, em britador de mandíbulas, britagem em moinho de rolos de alta pressão (*i.e.*, HPGR – *High Pressure Grinding Rolls*) e fragmentação eletrodinâmica – *High Voltage Pulse Fragmentation*).

Os processos de pré-tratamento, como pré-aeração, lixiviação sob pressão e ustulação, são benéficos como etapas prévias à cianetação, pois reduzem o consumo de cianeto e oxigênio (SRITHAMMAVUT, 2008). Li et al., (2006) relataram que a pré-oxidação de minério de ouro contendo pirita aumentou a recuperação de ouro de 20% para 70%. Ao mesmo tempo, o consumo de cianeto diminuiu de 2,5 kg/t para 1,5 kg/t de minério. Kondoset al., (1995) relataram que a moagem muito fina do minério aumenta o consumo de cianeto e não melhora a extração de ouro. Os processos de pré-tratamento visam minimizar o efeito de cianicidas, que são causadores de um consumo excessivo de cianeto, como pode ser observado na reação de cianetação da pirita a seguir.



Considerando que o processo de cianetação pode apresentar baixas eficiências de dissolução de ouro, causadas, sobretudo, pela baixa solubilidade do oxigênio na água pura, da ordem de 8 mg/L a 25°C, e que decresce com o aumento da força iônica do meio aquoso contribuindo, conseqüentemente, para a diminuição da eficiência desse processo. Neste estudo, a bio-oxidação foi o pré-tratamento proposto. Além disso, foi realizada a britagem do minério a partir de técnicas modernas de processamento que prometem aumentar a área superficial e, conseqüentemente, incrementar a eficiência do processo de solubilização dos sulfetos minerais,

presentes no minério aurífero em estudo, durante o referido pré-tratamento e, na segunda etapa, aumentar a eficiência da extração de ouro via cianetação.

A utilização das operações unitárias de processamento mineral supramencionadas tem por objetivo a geração de microfissuras nas partículas minerais resultantes dessas operações possibilitando um contato mais íntimo dos agentes lixivantes com as espécies minerais carreadoras de partículas de ouro, quer na forma oxidada (*i.e.*, óxidos, carbonatos, silicatos, sulfatos etc.) ou como sulfetos, podendo acarretar uma maior efetividade do processo bio-oxidativo.

2. Objetivos

Realizar testes comparativos visando acenar para a efetividade do processo extrativo de ouro, a partir de amostras do minério aurífero submetidas a três formas distintas de processamento mineral: britagem convencional, em britador de mandíbulas, britagem em moinho de rolos de alta pressão (*i.e.*, HPGR – High Pressure Grinding Rolls) e fragmentação eletrodinâmica (*i.e.*, HVPF - High Voltage Pulse Fragmentation).

3. Materiais e Métodos

Os ensaios de bio-oxidação foram realizados em colunas de acrílico de 10 cm de diâmetro e 60 cm de altura. As colunas foram carregadas com uma massa de 3,5 kg de minério (Figura 1 A), por um período de 30 dias, para cada tipo de processamento mineral (*i.e.*, britagem convencional, em britador de mandíbulas, britagem em moinho de rolos de alta pressão (*i.e.*, HPGR – High Pressure Grinding Rolls) e fragmentação eletrodinâmica (*i.e.*, *High Voltage Pulse Fragmentation*)).

Todas as colunas (Figura 1 A) foram alimentadas pelo topo a partir de recipientes contendo uma solução de sais básicos do meio MKM, numa vazão de 10 litros por hora por metro quadrado (10 L/h/m²), e essa solução foi recirculada ao longo de todo o período de duração do experimento. O leito mineral foi aerado através de um fluxo ascendente de ar umidificado, numa vazão de 0,5 litros por minuto (0,5 L/min). O volume de solução lixivante foi de 3 litros de meio de cultivo MKM (*i.e.*, Modified Kelly Medium – com a seguinte composição: (NH₄)₂SO₄: 0,08 g.L⁻¹; MgSO₄.7H₂O: 0,08 g.L⁻¹; K₂HPO₄: 0,008 g.L⁻¹) em pH 1,8, ajustado, sempre que necessário, com a adição de solução de ácido sulfúrico 5M, com a temperatura da solução em 30°C, mais o cultivo misto de *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* e *Leptospirillum ferrooxidans* em uma densidade populacional de 10⁷ células/mL de cada cultivo.

i. Teste de cianetação

Para o processo extrativo de ouro, o material, após os testes de bio-oxidação como pré-tratamento bio-oxidativo, devidamente isentado de resíduo de solução ácida, por sucessivas lavagens aquosas, foi colocado em uma coluna de vidro por onde passava um fluxo descendente de solução cianídrica aerada, em distintas concentrações de cianeto livre (*i.e.*, essa concentração pode variar em função da massa do minério aurífero a

ser tratada e do teor de ouro da mesma, variando, normalmente, de 3 a 10 g.L⁻¹), proveniente de um reator de vidro, com volume útil de 5 litros (Figura 1B). Cessada a cianetação, a lixívia foi analisada por espectrometria de absorção atômica para se aferir a extração de ouro.

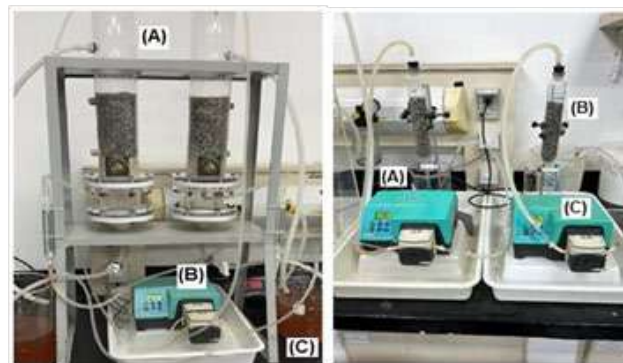


Figura 1. **A** Sistema de bio-oxidação em colunas sob temperatura ambiente, onde: A: coluna de lixiviação; B: Bomba peristáltica; e C: reservatório de lixívia. **B**: Sistema reacional, constituído por: reator de vidro pirex[®], coluna de vidro preenchida com o minério aurífero; bomba peristáltica; tubulação para injeção de ar.

4. Resultados e Discussão

Os gráficos das Figuras 2 e 3 abaixo se referem aos experimentos envolvendo diferentes operações de britagem (BM, HVPF e HPGR) e suas eficácias de extração de cobre (Cu) e níquel (Ni), provenientes dos respectivos sulfetos, ao longo de 30 dias de teste. É possível notar que durante a análise dos respectivos resultados algumas tendências foram identificadas.

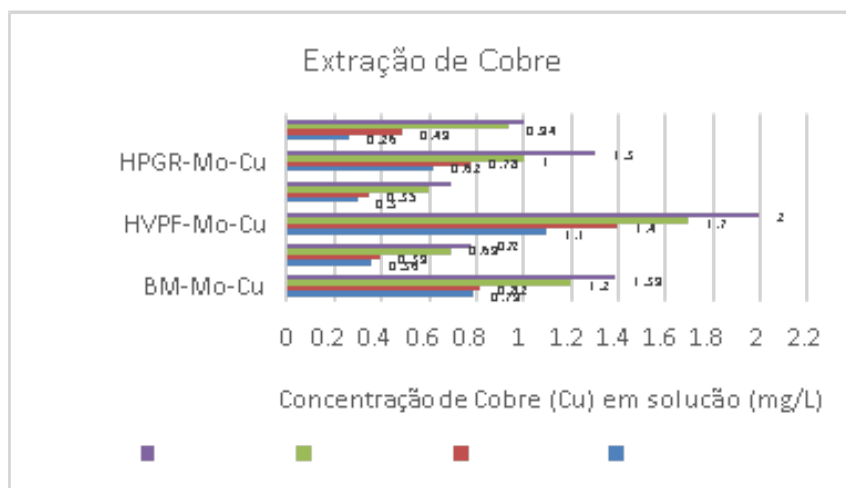


Figura 2. Extração de cobre a partir do minério aurífero com a utilização das distintas operações de processamento mineral.

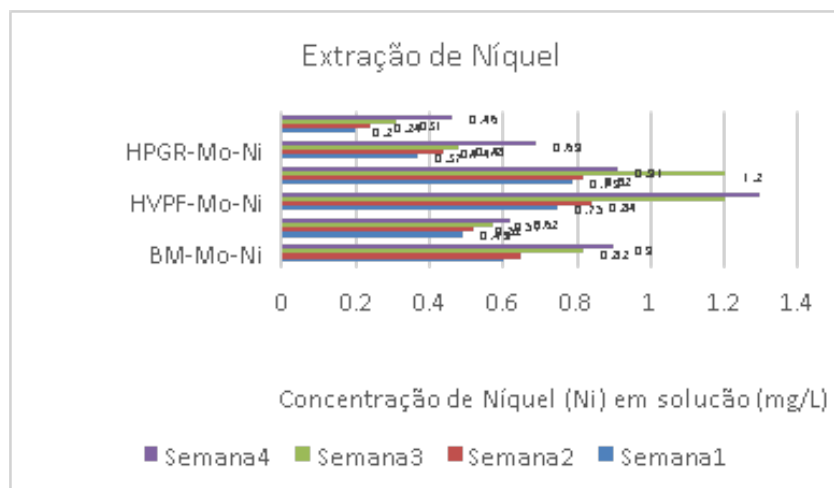


Figura 3. Extração de níquel a partir do minério aurífero com a utilização das distintas operações de processamento mineral.

Durante um teste de 30 dias de bio-oxidação em escala semipiloto, a operação de fragmentação por pulso de alta voltagem (HVPF) ocasionou um notável aumento nas concentrações de cobre e níquel na lixívia, em comparação com as outras operações unitárias utilizadas. Isso sugere que o HVPF foi eficaz na extração de cobre e níquel de amostras do minério aurífero devido à sua capacidade de geração de microfissuras entre as espécies minerais presentes, expondo os sulfetos minerais aos microrganismos presentes na solução ácida sulfúrica que percolava o referido leito mineral.

A operação unitária via HVPF se destacou, também, na liberação de níquel ao longo do período de teste, seguido pela britagem de mandíbulas, enquanto a britagem via HPGR mostrou menor solubilização de níquel. O HPGR não foi consistente e, em nenhum momento, superou as outras operações de britagem praticadas na disponibilização de cobre ou níquel, devido a várias razões possíveis, como configuração inadequada do equipamento. No caso destes experimentos, o HVPF mostrou ser a melhor opção. Esses resultados destacam a importância da otimização e adaptação contínuas das operações de britagem às condições específicas do minério em uso.

I. Teste de cianetação

Os resultados obtidos nos ensaios de cianetação, utilizando as fases sólidas provenientes dos processos de bio-oxidação das amostras do minério aurífero submetidas às diferentes formas de britagem, indicam, claramente, variações na eficiência do processo de cianetação, dependendo da operação de britagem utilizada (Figura 4).

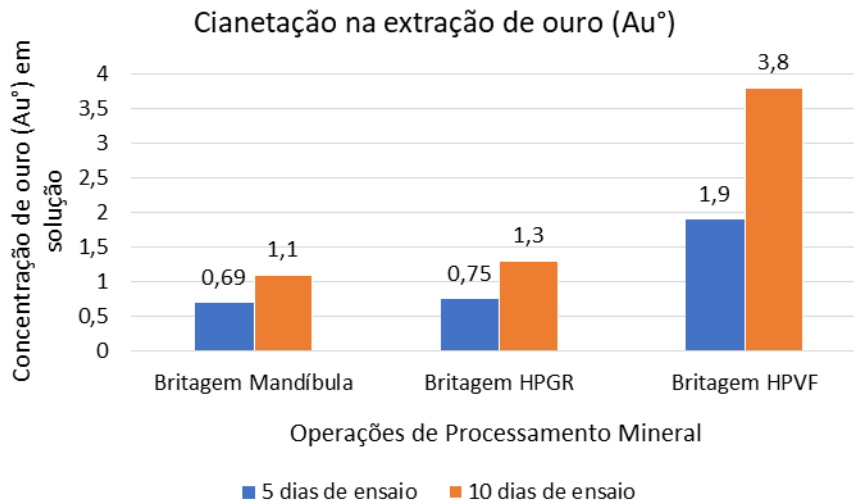


Figura 4. Resultado do processo de cianetação de ouro a partir das amostras minerais bio-oxidadas previamente.

Os resultados mostram que HPVF proporciona a maior extração de ouro, facilitando a liberação de partículas de ouro para o processo de cianetação. Além disso, essa operação ajudou na liberação do ouro encapsulado nos minerais de ganga, como a sílica, resultando em maior concentração de ouro na solução cianídrica. Portanto, os ensaios de cianetação indicam que essa forma de processamento é a operação mais eficaz, permitindo uma exposição mais eficiente das partículas de ouro à ação conjunta do cianeto, agente complexante, com o oxigênio, agente oxidante.

5. Conclusão

Diante dos resultados alcançados, em termos da bio-oxidação do minério em estudo, submetido previamente às distintas formas de processamento mineral, podemos afirmar que é possível diminuir o teor de enxofre, de forma diferenciada, em função da operação de processamento utilizada. Essa diminuição do teor de enxofre tem por objetivo a maximização da liberação das partículas de ouro, via extensão do processo bio-oxidativo e, ainda, minimizar o consumo de cianeto na etapa de extração do ouro, visto que algumas espécies minerais consomem cianeto. Por outro lado, a remoção dessas espécies cianídicas, os sulfetos minerais em particular, deve ser maximizada visando evitar o aumento da força iônica e, com isso, uma maior solubilização de oxigênio, agente oxidante no processo de cianetação.

O processo de bio-oxidação do minério processado pelo HPVF resultou em um aumento expressivo nas concentrações de cobre e níquel ao longo de 30 dias de ensaio, indicando a eficácia dessa operação unitária na bio-extração desses metais. O HPVF também se destacou na biodisponibilidade de níquel, seguido pelo britador de mandíbulas, enquanto o HPGR mostrou a menor solubilização desse metal. O HPGR não foi tão eficaz quanto as outras formas de processamento, devido a formação de precipitados que obstruíram o acesso dos microrganismos aos minerais, no interior das microfissuras.

Os testes de cianetação revelaram que o processamento via HVPF foi a operação unitária mais eficiente na liberação das partículas de ouro, seguido pelo HPGR e, por último, pelo britador de mandíbulas. Conclui-se que a operação de fragmentação por pulso de alta voltagem (HVPF) se destaca como a mais eficiente tanto no processo de bio-oxidação quanto no da cianetação do minério aurífero, proporcionando uma maior extração de ouro.

6. Agradecimentos

Agradeço ao MCTI pelo repasse dos recursos financeiros ao CNPq na concessão da bolsa PCI, ao CETEM pela oportunidade de realização desse estudo e ao meu supervisor Dr. Luis Sobral.

7. Referências Bibliográficas

LI, Y., et al. **A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite**. Advances in Colloid and Interface Science, v. 197/198, p.1-32, 2013; JENSEN, A. B.; WEBB, C. **Ferrous Sulphate Oxidation Using *Thiobacillus ferrooxidans*: a Review**. Process Biochemistry, Manchester, v. 30, n. 3, p. 225-236, Dez. 1995.

JONGLERTJUNYA, W. **Bioleaching of chalcopyrite**. Department of Chemical Engineering, School of Engineering, The University of Birmingham, United Kingdom, April, 2003.

JOHNSON, D.B. **Importance of microbial ecology in the development of new mineral technologies**. Hydrometallurgy, Bangor, v. 59, n. 2, p.147-157, Fev. 2001.

ZHAO, H. et al. **The dissolution and passivation mechanism of chalcopyrite in bioleaching: An overview**. Minerals Engineering, v. 136, p.140–154, 2019.

ZHU, XIAOHUA, et al. **On the mechanism of high-voltage pulsed fragmentation from electrical breakdown process**. Rock Mechanics and Rock Engineering, v. 54, no 9, p. 4593-4616, 2021.

A influência dos aspectos texturais e estruturais na microdureza de rochas ornamentais e a sua relação com fio diamantado

The influence of textural and structural aspects of the microhardness of ornamental rocks and its relationship with diamond wire

Beatriz Carvalheira Moreira
Bolsista PCI, Geóloga, M.Sc.

Leonardo Luiz Lyrio da Silveira
Supervisor, Geólogo, D. Sc.

Resumo

Há alguns fatores não controlados que afetam a eficiência do corte com fio diamantado como dureza, abrasividade, tensões, grau de alteração, descontinuidades, propriedades mineralógicas e texturais das rochas, assim como parâmetros parcialmente controlados ou controlados em função das propriedades da ferramenta de corte e equipamentos. Estes fatores desempenham um papel fundamental na influência da interação entre o desgaste do fio diamantado na tribologia do sistema. O objetivo é investigar a influência da mineralogia, granulometria e aspectos estruturais na microdureza de rochas ornamentais no processo de serragem. Para uma melhor compreensão, foi realizado o teste de Dureza Knoop (HK) que é definido como uma força aplicada por uma ponta de diamante em uma superfície de rocha formando um padrão losangular. Foi possível concluir que há uma relação direta entre as propriedades mineralógicas, texturais e estruturais com a microdureza das rochas e que afeta diretamente nos valores de HK e conseqüentemente no desgaste da rocha e no afiamento ou abaulamento das pérolas do fio diamantado.

Palavras-chave: fio diamantado; rochas ornamentais; desgaste; microdureza; tribologia.

Abstract

There are some uncontrolled factors that affect the efficiency of cutting with diamond wire, such as hardness, abrasiveness, stresses, degree of alteration, discontinuities, mineralogical and textural properties of rocks, as well as parameters that are partially controlled or controlled depending on the properties of the cutting tool and equipment. These factors play a fundamental role in influencing the interaction between diamond wire wear and the tribology of the system. The objective is to investigate the influence of mineralogy, granulometry and structural aspects on the microhardness of ornamental rocks in the sawdust process. For a better understanding, the Knoop Hardness (HK) test was performed, which is defined as a force applied by a diamond tip to a rock surface forming a diamond pattern. It was possible to conclude that there is a direct relationship between the mineralogical, textural and structural properties with the microhardness of the rocks and that it directly affects the HK values and consequently the wear of the rock and the sharpening or bulging of the diamond wire pearls.

Keywords: diamond wire; ornamental rocks; wear; microhardness; tribology.

1. Introdução

A serragem de blocos de rocha em chapas é a primeira etapa do processo de beneficiamento de rochas ornamentais. A serragem de blocos é feita por teares convencionais ou teares de fios diamantados (multifios) que se diferenciam pela polpa composta geralmente por granalha, cal e água nos teares convencionais que geram a Lama de Beneficiamento de Rochas Ornamentais (LBRO), enquanto os teares multifios utilizam somente da água para resfriar, lubrificar e limpar os fios com pérolas diamantadas.

No ano de 2011 a cadeia produtiva de rochas ornamentais foi marcada pelo início da substituição dos teares convencionais com lâminas de aço por teares de fios diamantados o que resulta em uma maior produtividade da serragem, amplia as margens de lucros e aumenta a competitividade das empresas. Espera-se que até 2025, a capacidade de serragem no Brasil poderá exceder 100 Mm²/ano sendo que 80% desta capacidade ocorrerá com fios diamantados (ABIROCHAS, 2018).

De acordo com pesquisas anteriores demonstradas, o corte ocorre pela translação do fio diamantado, sob tensão, quando em contato com a rocha. No corte de granitos, por exemplo, estes fios possuem aproximadamente 5,00 mm de diâmetro que é onde estão situadas o suporte para as pérolas diamantadas. Estas pérolas servem de base para a pasta diamantada constituída pela liga metálica que mantêm os diamantes fixos que tem o poder abrasivo no corte e estas pérolas possuem em média 7,00 mm. Geralmente, em um metro de fio há de 39 a 43 pérolas, sendo 40 pérolas o mais utilizado

Segundo Ataei et al. (2011) há alguns fatores não controlados que afetam a eficiência do corte com o fio diamantado que dependem das características presentes nas rochas, como: dureza, abrasividade, tensões, grau de alteração, descontinuidades, propriedade mineralógicas e características texturais, bem como parâmetros parcialmente controlados ou controlados em função das propriedades da ferramenta de corte e equipamentos, sendo eles: potência da máquina, velocidade periférica, números de pérolas por metro, número de pérolas em contato com a rocha, raio de curvatura do fio em contato com rocha, quantidade de água utilizada, velocidade de arrasto e dimensões do corte.

As características das rochas, como sua textura, estrutura e composição química dos minerais que as compõem, desempenharão um papel fundamental na influência da interação entre o desgaste do fio diamantado na tribologia no sistema. Esses fatores são os que definirão a capacidade de resistência da rocha aos efeitos físicos e mecânicos envolvidos no processo de corte (RIBEIRO, 2005).

Há dois tipos principais de desgaste na utilização do fio diamantado: o desgaste abrasivo, que está diretamente relacionado à composição mineralógica da rocha e está associado à escala de dureza de Mohs, e o desgaste de arranque ou escarificação, que é causado pela textura da rocha, incluindo a disposição dos minerais, o tamanho dos grãos e a estrutura, que pode envolver falhas, diques, veios ou lineações minerais (conforme explicado por RIBEIRO, 2005).

Para uma melhor compreensão desse sistema tribológico foi realizado o teste de Dureza Knoop (HK) que conforme Quitete & Kahn (2002) é definido como uma força aplicada por uma ponta de diamante em uma

superfície de rocha formando um padrão losangular. Há, portanto, a medida de HK₂₅ que está relacionado ao tipo de desgaste das rochas (abrasivo ou arranque) de acordo com a resistência dos minerais, HK₅₀ que é a dureza média das rochas e HK₇₅ que se refere ao desgaste do material mais resistente e sua interação com o corte realizado nas rochas.

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho é investigar a influência da mineralogia, granulometria e aspectos estruturais na microdureza de rochas ornamentais no processo de serragem e revisar as classes de serragem em relação ao desempenho da ferramenta em máquinas multifios.

3. Material e Métodos

3.1. Coleta de Amostras e dados complementares

As amostras foram coletadas em uma empresa parceira do setor de rochas ornamentais, no município de Cachoeiro de Itapemirim/ES. Foram fornecidas 6 amostras do grupo quartzito, 4 amostras do grupo denominado exóticas, sendo 3 rochas metamórficas e 1 rocha granítica, 2 amostras do grupo dos mármore e 3 amostras do grupo dos granitos sendo todas rochas ígneas classificadas como granitos e gabros.

As informações complementares como dimensões do bloco, dureza das rochas, velocidade de cala e dados do processo de corte foram fornecidos também pela empresa que disponibilizou as amostras de rochas ornamentais.

3.2. Descrição petrográfica

Na análise petrográfica macroscópica foram identificados os minerais presentes nas rochas, descritas a características texturais e estruturais como granulação e presença de veios e posterior classificação das rochas. Foi utilizado lupa e microscópio digital com câmera de 1600x.

3.3. Microdurômetro

Para análise de microdureza foi utilizado o microdurômetro FM-700 da Future-Tech que utiliza a norma BS EM 14205:2003 que estabelece que as rochas devem estar polidas, com superfície lisa. Este equipamento opera através de uma carga específica aplicada sobre a superfície do material e foi configurado para uma carga de 200 gramas. Essa carga foi aplicada durante 40 segundos no corpo de prova, com uma ponteira de diamante, o que resulta em uma microimpressão denominada de indentação em formato losangular.

Há uma variação no número de impressões a serem feitas, a depender das características texturais da rocha, ou seja, é uma análise subjetiva que varia de acordo com o tamanho dos minerais. Em uma rocha isotrópica são feitas 40 indentações, para rochas heterogêneas são feitas 40 indentações e para rochas muito heterogêneas são feitas 80 indentações. Para este estudo, foram feitas série de 20 e 40 impressões. Este procedimento gera valores de HK que são as microdurezas medidas nas indentações e se obtém valores de HK₂₅, HK₅₀ e HK₇₅.

4. Resultados e Discussão

4.1. Descrição petrográfica

- Quartzitos: rochas metamórficas de granulação fina a grossa, grãos xenoblásticos e composição mineralógica principal de quartzo e minerais acessórios como plagioclásio, k-feldspato, pirita e minerais máficos. Algumas amostras apresentam veios de minerais máficos e uma amostra apresenta clastos de k-feldspato e presença traço de carbonatos.
- Exóticas: neste grupo estão presentes rochas metamórficas com maior movimento como gnaisses ou com presença de grãos pegmatíticos. A mineralogia é composta por quartzo, plagioclásio, k-feldspato, minerais máficos, muscovita, clorita e granada. Em algumas amostras há orientação mineral, marcada pelos minerais máficos e também pelas micas, observa-se oxidação ocorrendo nas amostras devido a presença de minerais ferruginosos como granada e minerais máficos. Sua granulação varia de fina a grossa, com grãos de k-feldspato bem formado e com clivagem aparente, clastos de quartzo.
- Mármore: rochas metamórficas composta principalmente por carbonatos: calcita e dolomita. Há presença de minerais máficos. Ao utilizar o ácido HCL, observa-se que há uma diferenciação entre as amostras, sendo uma com maior teor de calcita devido a maior efervescência e a outra amostra com menor efervescência indicando maior teor de dolomita.
- Granitos: Rochas ígneas de composição mineralógica formada por k-feldspato, quartzo, minerais máficos e granadas bem formadas, sem estrutura visível em amostra de mão. As rochas apresentam granulação fina a grossa e textura holocristalina e fanerítica. A granada contida em algumas amostras está bem formada e com granulação variando de média a grossa.

4.2. Microdurômetro

Os dados obtidos no microdurômetro resultou em medidas de HK das rochas que compõem cada grupo de rochas: quartzitos, exóticas, mármore e granitos, ou seja, a dureza de cada amostra. Conforme apresentado por Frisa Morandini e Mancini (1982) *apud* Quitete (2002), o HK25 que representa o primeiro quartil, indica o desgaste por abrasão ou arranque, o HK50 que é a mediana, indica a dureza média da rocha e o terceiro quartil, HK75, representa a influência da dureza dos minerais. Há também o coeficiente de heterogeneidade dado por $HK75/HK25$.

Na tabela 1 são apresentados os valores de HK das respectivas amostras dos grupos de rochas ornamentais estudados e os dados de cala fornecidos pela empresa que é a velocidade com que o fio diamantado adentra a rocha a ser cortada, sendo medida em centímetros por hora (cm/h).

Tabela 1. Distribuição dos valores em frequência acumulada de HK (MPa) e da velocidade de cala (cm/h). Em vermelho, destaca-se os menores valores e em azul, os maiores valores por grupo de rocha ornamental.

Amostras	HK25	HK50	HK75	HK75/HK25	Cala
Quartzito 1	2916,75	7405,00	13464,75	4,62	15
Quartzito 2	3583,00	9051,50	15912,75	4,44	11
Quartzito 3	2479,25	5562,00	9292,75	3,75	11
Quartzito 4	2689,75	5567,00	8882,75	3,30	8
Quartzito 5	2367,00	4799,00	7871,50	3,33	8
Quartzito 6	3033,00	7402,50	13171,25	4,34	9
Exótica 1	3991,25	10098,00	17199,00	4,31	25
Exótica 2	2149,75	7185,00	13905,50	6,47	16
Exótica 3	3736,50	8573,50	14466,00	3,87	15
Exótica 4	2824,25	6988,50	13000,75	4,60	18
Mármore 1	1107,25	2311,50	3845,00	3,47	26
Mármore 2	1464,75	3448,50	6003,50	4,10	13
Granito 1	3985,00	9474,50	16219,75	4,07	26
Granito 2	2318,75	5079,00	8313,50	3,59	20
Granito 3	5621,50	15156,00	26349,00	4,69	13

Quanto aos dados apresentados do grupo quartzito na tabela acima, observa-se que ao comparar os quartzitos 1 e 2 que passaram por 40 indentações, o quartzito 1 apresenta maior coeficiente de heterogeneidade devido à presença de clastos de k-feldspatos, presença traço de carbonato, veio máfico e deformação metamórfica, além de possuir menores valores de HK25, HK50 e HK75. Esses valores de HK indicam que ocorre menor desgaste, possui menor dureza média e menor influência da dureza dos minerais, quando comparado ao quartzito 2.

Outro ponto importante a ser destacado é que o quartzito 1 apresenta maior valor na velocidade de corte (cala), ou seja, a velocidade de descida do fio diamantado será mais rápida devido a maior heterogeneidade, resultando no afiamento do fio devido a diferença mineralógica e textural presente em uma mesma rocha.

Quando analisado os quartzitos 3, 4, 5 e 6 que passaram por 20 indentações, nota-se que as amostras 4 e 5 dispõem de valores menores de HK e de velocidade de corte, que pode ser atribuído a composição mineralógica homogênea e ausência de estruturas que resultam e um coeficiente de heterogeneidade também menor, o que pode ocasionar maior desgaste e conseqüentemente o abaulamento do fio diamantado durante o processo de serragem.

Já no grupo das rochas exóticas, que são rochas metamórficas muito movimentadas ou com grãos pegmatíticos, é possível visualizar que a amostra 1 possui maiores valores de HK25, HK50 e HK75 e velocidade de corte

(cala) quando comparada as outras amostras deste mesmo grupo e apesar do coeficiente de heterogeneidade não ser o maior, também é considerado um valor alto. Ao correlacionar esses dados com uma rocha gnáissica, com presença de granada, em que esse mineral possui uma dureza na escala de mohs entre 6,5 e 7,5, assim como o quartzo que é muito presente possui dureza 7, possivelmente essa rocha durante o processo de corte terá um desgaste maior, maior dureza média e maior influência da dureza dos minerais. Ou seja, mesmo tendo minerais com dureza alta, há uma heterogeneidade alta que irá influenciar na velocidade de corte, atingindo 25cm/h.

Enquanto, ao observar a amostra 2 do grupo de rochas exóticas, constata-se que mesmo os valores de HK sendo menores dentro deste grupo, o maior valor de coeficiente de heterogeneidade encontra-se nesta rocha, devido a variabilidade mineral, textural e estrutural. É relevante mencionar, que neste material, há a presença de clorita que possui baixa dureza na escala de mohs, o que contribui para o corte dessa rocha que também possui alto valor de velocidade de corte.

O conjunto de dados pertencente ao grupo de mármore evidenciou que a amostra 1 composta majoritariamente por calcita possui menores valores de HK e de coeficiente de heterogeneidade, porém um alto valor de velocidade de corte (cala), o que em relação à amostra 2 com presença predominante de dolomita, ocorre o inverso. Essa diferença demonstra uma distinção marcante entre materiais calcíticos e dolomíticos. O menor desgaste observado no mármore 1 pode ser atribuído a menor dureza da calcita na escala de mohs quando comparada a dolomita e também à melhor formação de seus grãos cristalinos e à clivagem mais proeminente. Essa configuração estrutural resulta na formação de planos de fraqueza mais suscetíveis a processos de fratura.

Por fim, no grupo dos granitos, nota-se que o granito 2 possui menores valores de HK e coeficiente de heterogeneidade, isto porque é uma rocha mais homogênea tanto na sua mineralogia quanto na sua granulometria, o que é importante ressaltar que quanto menor a granulometria, maior será o desgaste devido a menor porosidade entre os grãos. Já o granito 3, possui valores extremamente altos de HK o que ocasiona maior desgaste devido a influência da dureza dos minerais, já que esta amostra possui maior concentração de granada e quartzo, além de possuir maior diferença granulométrica entre os grãos e a presença de veios máficos resultando em uma menor velocidade de corte (cala). Tanto o granito 1 como o granito 3 possuem alto valor de coeficiente de heterogeneidade e esta heterogeneidade se dá pela variabilidade mineral.

5. Conclusão

Conclui-se que há uma direta relação entre a composição mineralógica, granulometria e aspectos estruturais na microdureza das rochas. Quanto maior os valores de HK, maior será o desgaste, maior será a dureza média e maior será a influência da dureza dos minerais. Além de que o coeficiente de heterogeneidade está diretamente relacionado a velocidade de corte (cala) no processo de serragem, pois, quanto maior a heterogeneidade das rochas, maior o afiamento do fio diamantado e conseqüentemente, mais rápido o fio diamantado adentrará a rocha a ser cortada.

Os próximos passos deste trabalho será revisar as classes de serragem existente para que seja feita uma adequação a partir dos dados obtidos de microdureza, sua relação com a classificação das rochas e em qual classe de serragem pertence para contribuir com o aprimoramento das técnicas aplicadas no processo de serragem na indústria de rochas ornamentais

6. Agradecimentos

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento do projeto de pesquisa ao qual esse trabalho está vinculado (Proc.: 306303/2023-0), ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) por conceder o espaço para o desenvolvimento da pesquisa e ao Leonardo Luiz Lyrio da Silveira pela supervisão.

7. Referências Bibliográficas

Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais – ABIROCHAS. **O setor brasileiro de rochas ornamentais**. Brasília, 2018.

ATAEI, M; MIKAIEL, R; SERESHKI, F; GHAYSARI N. **Predicting the production rate of diamond wire saw using statistical analysis**. Arabian Journal of Geosciences, Springer Berlin /Heidelberg, 2011, ISSN: 1866-7511, Earth and Environmental Science, p 1-7. Doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s12517-010-0278-z>.

QUITETE, E.B.; KAHN, H. Dureza Knoop em rochas para revestimento: correlação com desgaste. In: Anais do III Simpósio de Rochas Ornamentais do Nordeste, de 26 a 29 de novembro de 2002, Recife. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002. p.83-87.

RIBEIRO, R.P. (2005). Influência das características petrográficas de granitos no processo industrial de desdobramento de blocos. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos. USP. São Paulo. 120p.

Obtenção de hidróxido de lítio para produção de baterias.

Obtaining of lithium hydroxide for battery production

Beatriz Teixeira Batista
Bolsista PCI, Química, Téc.

Paulo Fernando Almeida Braga
Supervisor, Eng^o. Químico, D. Sc.

Resumo

Uma das principais aplicações do lítio é na fabricação de baterias recarregáveis de íons de lítio devido à sua alta densidade de energia e capacidade de armazenamento duradouro. O hidróxido de lítio monohidratado é o segundo produto derivado do espodumênio obtido a partir do processo ácido dos concentrados minerais ou do próprio carbonato de lítio (BRUNHARA; BRAGA, 2021), sua maior aplicação no Brasil é na produção de graxas lubrificantes. Portanto, o desafio atual é a produção de compostos de lítio de alta pureza para produção de baterias de íon-lítio que sejam economicamente viáveis. O presente trabalho tem como objetivo principal a obtenção do hidróxido de lítio a partir do sulfato de lítio.

Palavras-chave: lítio; sulfato de lítio; hidróxido de lítio.

Abstract

One of the main applications of lithium is in the manufacture of rechargeable lithium-ion batteries are widely used in portable electronic devices such as smartphones because of their high energy density and long-lasting storage capacity. Lithium hydroxide monohydrate is the second product derived from lithium obtained from the acidic process of mineral concentrates or from lithium carbonate itself (BRUNHARA; BRAGA, 2021). Therefore, the current challenge is the production of high purity lithium compounds for the production of lithium-ion batteries that are economically viable. The main objective of this work is to obtain lithium hydroxide from lithium sulfate.

Keywords: lithium; lithium sulfate; lithium hydroxide.

1. Introdução

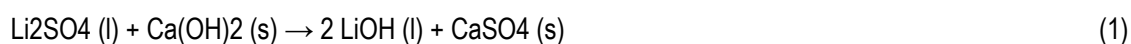
O mercado mundial de lítio tem crescido, devido ao crescimento da indústria de veículos elétricos e a busca por fontes de energia limpa (BRUNHARA; BRAGA, 2021), e por isso é considerado um mineral estratégico para o Brasil (BRASIL, 2021; COMEX STAT, 2022). Um dos desafios enfrentados ao explorar esse elemento é separá-lo de outros compostos e alcançar o grau de pureza necessário para a produção de baterias de íons de lítio. O trabalho visa obter hidróxido de lítio grau bateria a partir de reações com sulfato de lítio e hidróxido de cálcio com variações de parâmetros como temperatura e pressão.

2. Objetivos

Realizar ensaios visando à obtenção de hidróxido de lítio, a partir de sulfato de lítio e hidróxido de cálcio.

3. Materiais e Métodos

A reação para obter hidróxido de lítio tem como reagentes: solução de sulfato de lítio com concentração de 100 g/L e uma suspensão de hidróxido de cálcio em relação estequiométrica, conforme a Reação 1, resultando em um precipitado de sulfato de cálcio e o hidróxido de lítio em solução.



Os ensaios para produção de hidróxido de lítio foram realizados em diversas condições e agitação fixa de 1100 RPM. Todos os ensaios foram realizados em um reator sob pressão e o pH controlado em pHmetro. O precipitado foi seco na estufa. Os ensaios 1 e 3 foram realizados a temperatura de 200°C, por 8 horas e 4 horas, respectivamente, com a pressão em média de 1,48 MPa, realizou-se os ensaios 2 e 4 a uma temperatura de 100°C por 8 horas e 4 horas, respectivamente, e pressão ambiente, os parâmetros experimentais dos ensaios estão apresentados na Tabela 1. Posteriormente, foi filtrado a vácuo e o precipitado foi seco na estufa por 1 hora a 100°C e enviado para análise dos produtos obtidos por difratometria de raios-X (DRX). Para analisar a pureza do licor obtido, foram analisados os seguintes elementos: Na, K, Fe, Ca, OH⁻, CO₃²⁻, Al, Mg, Si, SO₄²⁻, Cl⁻ através da análise de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES).

Tabela 1. Principais parâmetros experimentais dos ensaios para obtenção do hidróxido de lítio.

Ensaio	Tempo (h)	Temperatura (°C)	pH		Pressão (MPa)	
			RPM	pH final		
1	8	200	1105	8,5	12,82	1,48
2	8	100	1100	8,5	12,98	-
3	4	200	1090	8,5	12,89	1,48
4	4	100	1074	8,5	12,93	-

4. Resultados e Discussão

O pH inicial do sulfato de lítio era de 8,5, e ao final dos ensaios foi medido o pH final dos licores dos ensaios e obteve-se pH médio de 12,89, indicando a presença de hidroxila no meio, visto que o resultado esperado é da obtenção do hidróxido de lítio e quanto maior concentração de OH⁻ no meio, maior será o pH. O difratograma de raios-X da Figura 1 confirmou a presença de portlandita (Ca(OH)₂), anidrita (CaSO₄) e calcita (CaCO₃), no produto filtrado, a calcita presente é um contaminante do hidróxido de cálcio (95% de pureza) utilizado na reação, enquanto a portlandita é o hidróxido de cálcio que não reagiu e a anidrita é o produto da Reação 1, onde é gerado como precipitado. Na Figura 1, o DRX mostra que o ensaio 4 apresentou maiores picos de sulfato de cálcio, indicando que ocorreu a reação e menores picos de hidróxido de cálcio que não reagiu e portanto uma maior conversão em hidróxido de lítio.

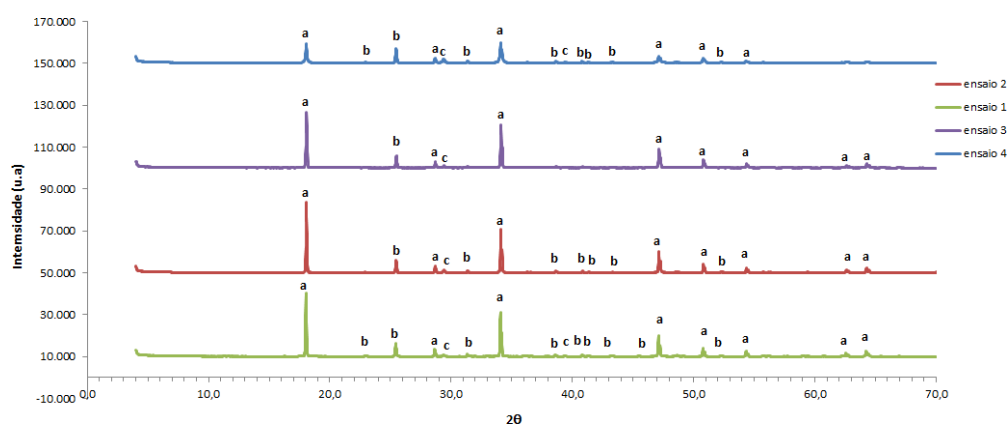


Figura 1 - Difratograma de raios-X dos precipitados dos ensaios. (a) portlandita (Ca(OH)₂), (b) anidrita (CaSO₄) e (c) calcita (CaCO₃)

Com a análise química da solução de sulfato de lítio e dos licores dos ensaios, verificou-se que o ensaio 3, é o que apresenta maior conversão em LiOH.H₂O a partir do sulfato de lítio e Ca(OH)₂ de 66,2%, essa conversão foi calculada a partir do sulfato medido nos ensaios e na solução de sulfato de lítio. O ensaio 1 apresentou 4,2 gL⁻¹ de LiOH.H₂O e maior concentração de ferro (0,4 mgL⁻¹), sódio (14,8 mgL⁻¹), cálcio (464 mgL⁻¹), potássio (28,3 mgL⁻¹), cloreto (4,8 mgL⁻¹) e carbonato (2,8 mgL⁻¹), podendo considerar então o ensaio com maior teor de impurezas. Os ensaios 2,3 e 4 apresentaram a concentração de LiOH.H₂O, respectivamente, 7,1 gL⁻¹, 5,1 gL⁻¹ e 8,0 gL⁻¹. Porém, em todos os licores o sulfato está presente em grande quantidade, isso se deve pelo fato da reação 1 não ocorrer completamente, e o sulfato de lítio permanecer em solução.

5. Conclusão

Com base nos resultados do processo desenvolvido os melhores parâmetros para a reação de sulfato de lítio e hidróxido de cálcio para a formação de hidróxido de lítio são as dos experimentos 3 e 4, com maiores porcentagens de conversão (66,2 e 65,4%) de acordo com os resultados da análise química e com o DRX dos filtrados com menores picos de Ca(OH)₂ e maiores picos de CaSO₄. Novos estudos serão realizados a fim de otimizar o processo e testar com o hidróxido de bário na etapa de reação, bem como purificação da solução de hidróxido de lítio, de forma a se alcançar um produto de pureza grau bateria.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida através do Programa PCI/CETEM/MCTI, ao meu supervisor Paulo Braga, à minha companheira de laboratório Caroline Brigido e ao CETEM por toda infraestrutura.

7. Referências Bibliográficas

BRASIL, 2021, Resolução nº 2, de 18 de junho de 2021. Define a relação de minerais estratégicos para o País, de acordo com os critérios de que trata o art. 2º do Decreto nº 10.657, de 24 de março de 2021. In: Diário oficial da união: seção 1: poder executivo, Brasília, DF, v. 115, 2022. Disponível em: <https://www.in.gov.br/web/dou/-/resolucao-n-2-de-18-de-junho-de-2021-327352416>. Acessado em: 23 de Julho de 2023.

BRUNHARA G.F; BRAGA, P.F.A. **Tecnologias de extração de lítio de pegmatitos**. Série Tecnologia Mineral, 2021.

COMEX STAT, 2022. **Estatísticas de comércio exterior do Brasil**. Disponível em: <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/home>. Acessado em: 23 de Julho de 2023.

Avaliação do uso de etanol para eliminação de boro utilizado em fusões de amostras geológicas para determinação elementar por técnicas espectrométricas

Evaluation of the use of ethanol for elimination of boron used in geological samples fusions for elemental determination by spectrometric

Brenda da Silva Pissurno
Bolsista PCI, Técnica em química.

Arnaldo Alcover Neto
Supervisor, Químico, D. Sc.

Resumo

A decomposição de amostras geológicas por meio de fusão com fundentes apropriados, seguida da dissolução ácida dos compostos formados, é amplamente utilizada para amostras minerais que contém fases refratárias que não são dissolvidas com facilidade diretamente em ácidos. No entanto, tal metodologia apresenta alto conteúdo de sólidos totais dissolvidos (STD) na solução final, fator indesejável para as técnicas espectrométricas utilizadas na quantificação dos analitos. A utilização do ácido bórico ou boratos de lítio como fundentes são de grande interesse, uma vez que uma grande vantagem desses fundentes é a possível remoção de excessos de B₂O₃ por meio de sua reação com etanol, que possui baixa toxicidade quando comparado com ácido fluorídrico ou metanol.

Palavras-chaves: fusão; amostras geológicas; ácido bórico; etanol.

Abstract

The decomposition of geological samples by fusion with appropriate fluxes, followed by acid dissolution of the compounds formed, is widely used for mineral samples that contain refractory phases that are not easily dissolved directly in acids. However, this methodology presents a high content of total dissolved solids (TDS) in the final solution, an undesirable factor for the spectrometric techniques used in analytes quantification. The use of boric acid or lithium borates as a flux are of great interest since a great advantage of this flux is the possible removal of excess of B₂O₃ through a reaction with ethanol, which has low toxicity when compared with hydrofluoric acid and methanol.

Keywords: melting; geological samples; boric acid; ethanol.

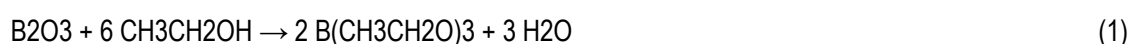
1. Introdução

A análise elementar de amostras geológicas por via úmida conta principalmente com as técnicas de espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A utilização dessas técnicas analíticas requer que as amostras sólidas sejam previamente dissolvidas em meio aquoso.

Os métodos mais comumente utilizados para a dissolução de amostras geológicas são digestão ácida e fusão. A digestão ácida costuma ser preferível por conter um menor teor de sólidos totais dissolvidos (STD), fator que prejudica a sensibilidade do equipamento utilizado e pode causar problemas devido à sua deposição em partes internas da instrumentação analítica. Esse tipo de digestão faz uso de um ácido ou uma mistura de ácidos minerais (HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄ e HClO₄) e é geralmente utilizada para a dissolução de amostras geológicas em sistemas abertos ou fechados. Entretanto, quando as amostras contêm minerais resistentes aos ácidos, a fusão é um método alternativo para a sua dissolução.

A decomposição de amostras minerais por fusão com fundentes apropriados, seguida da digestão ácida, é, portanto, 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 técnicas espectrométricas como absorção atômica (EAA) e/ou ótica de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), esse método nem sempre é adequado devido ao alto conteúdo de sólidos totais dissolvidos (STD) na solução final. Além disso, análises conduzidas por ICP-MS sofrem de severo efeito de memória, devido ao acúmulo de boro nas partes internas do equipamento, o que inviabiliza a análise de soluções contendo altas concentrações de boro. Apesar disso, fundentes a base de boro, como boratos de lítio são frequentemente utilizados em fusão de amostras minerais. Por outro lado, o ácido bórico raramente é utilizado em procedimentos de fusão.

O ácido bórico quando aquecido é convertido em B₂O₃, que é recomendado para a fusão de areias, aluminossilicatos, titanitas, óxidos naturais de alumínio (ASTM, 1996). A adição de álcool metílico (metanol) à massa fundida pode promover a eliminação do boro da solução pela sua volatilização como trimetil borato (B(CH₃O)₃) (NETE *et al.*, 2010). Outra alternativa para a eliminação do boro seria pela sua reação com ácido fluorídrico (HF) e volatilização como trifluoreto de boro (BF₃). Porém, tanto o HF, quanto o metanol são substâncias reconhecidamente tóxicas. Por outro lado, o etanol também pode promover a remoção de boro pela formação do composto volátil trietil borato, B(CH₃CH₂O)₃, conforme representado pela Equação 1. Portanto, este trabalho visa o estudo da eliminação de boro de amostras minerais fundidas com boratos de lítio ou ácido bórico e avaliação da adequação das soluções obtidas para determinações elementares por técnicas espectrométricas.



2. Objetivos

Avaliar a eliminação de boro com etanol de amostras resultantes de fusão com boratos ou ácido bórico para utilização das soluções preparadas em determinações elementares por técnicas espectrométricas.

3. Material e Métodos

Amostras de materiais de referência certificados (MRC's) de minérios e rochas serão fundidas a 1000°C por período de 30 a 60 minutos. O material fundido, após arrefecimento, será misturado a álcool etílico e levado à secura por sucessivas vezes até que a massa de fundido seja constante. A massa restante será então digerida em ácido nítrico 10% (v/v) e a solução obtida será utilizada para determinação de boro residual e elementos certificados por técnicas espectrométricas como absorção atômica (EAA) e/ou ótica de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) ou espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A precisão do método será avaliada pelo desvio padrão relativo (RSD) entre as réplicas de digestão e a exatidão pela recuperação analítica.

4. Resultados e Discussão e Conclusão

Neste relatório não serão apresentados resultados e conclusões. Durante este período inicial de vigência da bolsa, foi realizada uma ambientação no laboratório de digestão por via úmida, atuando no preparo de amostras diversas por via seca (fusão), para o conhecimento e familiarização com a técnica, além da revisão bibliográfica.

5. Agradecimentos

Ao meu supervisor Dr. Arnaldo Alcover Neto, e ao Dr. Manuel Castro Carneiro, Andrey Linhares e Kátia B. Alexandre por suas contribuições e ajuda na elaboração do trabalho, ao CETEM pela oportunidade em minha profissão e ao CNPq pela concessão de bolsa PCI.

6. Referências Bibliográficas

ASTM International Chapter 7-**Miscellaneous Dissolutions**, in **A Manual for the Chemical Analysis of Metals**, ed. T. Dulski (West Conshohocken, PA: ASTM International, 1996), p. 82-92.

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. 130134, 2010.

Parâmetros operacionais na determinação da densidade e porosidade aparentes e absorção de água de rochas ornamentais em laboratório

Natural stones bulk density, open porosity, and water absorption determination in the laboratory: operational parameters

Bruno Filgueiras Conde Piacesi
Bolsista PCI, Téc. Meio Ambiente.

Nuria Fernández Castro
Supervisora, Enga. Minas, M. Sc.

Resumo

Características físicas das rochas como a densidade, porosidade e absorção de água são muito importantes para o setor de construção civil pois determinam sua durabilidade e orientam sobre sua melhor aplicação. Para sua determinação, as amostras devem ser saturadas em água e secadas em estufa, com tempos e temperaturas definidas em norma. Em um estudo anterior, não foi possível determinar com certeza que variações dos tempos de saturação e das temperaturas de secagem não afetavam os resultados de porosidade, densidade, e absorção de água em diferentes litotipos. Assim, o intuito deste trabalho é confirmar o resultado do anterior, repetindo a análise, aumentando a precisão da pesagem e reduzindo o erro de medição. Foi constatado que não há alteração significativa na porosidade e absorção para os quartzitos, mármore e calcário ensaiados, mas sim em um metarenito e um biotita-gnaise. Os resultados indicam que se podem flexibilizar os procedimentos de ensaio para alguns tipos de rochas. Sugere-se realizar outras análises com materiais diferentes e maior número de amostras.

Palavras-chave: porosidade; absorção; rochas ornamentais; temperatura de secagem; tempo de saturação.

Abstract

The physical characteristics of natural stones, such as bulk density, porosity, and water absorption, are essential for the construction sector as they condition the durability and guide the best application for the stones. For their determination, the samples must be saturated in water and dried in an oven, with times and temperatures defined by national standards. In a previous study, it was unfeasible to determine with certainty that variations in saturation times and drying temperatures did not affect the results of porosity, density, and water absorption in different lithotypes. Thus, the purpose of this work is to confirm the result of the previous one, by repeating the analysis, increasing the weighing accuracy, in order to reduce the measurement error. It was found that there is no significant change in porosity and absorption for the quartzites, marbles and limestone tested, but rather in a metasandstone and a biotite-gneiss. The results indicate that the test procedures for some types of rocks can be modified. It is suggested that other analyses be performed with different materials and a more significant number of samples.

Keywords: porosity; absorption; natural stones; drying temperature; saturation time.

1. Introdução

A densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água das rochas ornamentais são características fundamentais para a escolha da sua melhor utilização na construção. Por esse motivo, seus valores devem ser informados aos usuários, e sua determinação em laboratório é um dos ensaios básicos de caracterização tecnológica, normatizado no Brasil na NBR 15845-2 pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, 2015). O ensaio é baseado no princípio de Arquimedes, obtendo-se os resultados a partir de relações entre massa seca, massa saturada e massa submersa dos corpos de prova. A norma determina tempos mínimos de saturação (48 h) e secagem (24 h) até se atingir massa constante, e temperatura de secagem de 70 oC no procedimento experimental, para todos os tipos de rochas. No entanto, especialistas indicam que alguns materiais começam sofrer alterações a partir dos 40 oC (Malaga-Starzek et al., 2002), com o qual durante a execução do ensaio poderiam estar se alterando as propriedades sendo mensuradas. Buscando investigar esse possível efeito, Santos e Castro (2023) analisaram os resultados obtidos com sete rochas diferentes utilizando várias temperaturas de secagem e, ainda, testaram diferentes tempos de saturação, concluindo que não havia evidência estatística para afirmar que algum desses fatores influenciasse no resultado para nenhuma das rochas testadas, em sua maioria de baixa absorção de água e porosidade, recomendando ampliar o estudo com outros litotipos e utilizando balança de maior resolução.

2. Objetivo

Verificar se a modificação da temperatura de secagem e tempo de saturação definidos na NBR 15845 não influencia os valores obtidos para a densidade, porosidade e absorção de água de rochas ornamentais, ou se a influência não é observada pela resolução do equipamento utilizado.

3. Material e Métodos

Foram utilizadas as mesmas amostras e ensaiadas da mesma forma que no estudo de Santos e Castro (2023), porém utilizando-se uma balança de precisão (resolução de 0,0001 g). Foi necessário para isso, reduzir o tamanho dos corpos de prova originais (cubos de 7 cm de lado) para cubos de 3 cm de lado. Os dados obtidos foram analisados estatisticamente, buscando diferenças entre os grupos correspondentes a cada amostra, por meio de análise de variâncias.

4. Resultados e Discussão

Assim como no estudo anterior, não se observou alteração significativa nos resultados da densidade, para nenhuma das amostras. Também não se observaram diferenças significativas nos resultados da porosidade e absorção de água dos quartzitos, mármore e calcário sob estudo, mas sim para o metarenito e o biotita gnaisse, para os quais se observou diminuição da porosidade e absorção de água à menores temperaturas que a estabelecida na norma. Isso parece indicar que o tempo de secagem de 24 h pode não ser suficiente a menores temperaturas. De acordo com Ozcelik e Ozguven (2014), os tempos de saturação e secagem para diferentes tipos de material variam, não sendo aconselhável estabelecer tempos fixos para todos os materiais.

No entanto, com exceção do calcário (absorção de água de 4%), todos os materiais aqui utilizados apresentam valores <0,4%, a melhor classe entre as rochas ornamentais, com o qual não seria interessante aumentar os tempos para esse ensaio de rotina. Destaca-se que os resultados obtidos com os cubos menores apresentaram maior dispersão, o que pode se dever ao procedimento necessário de enxugar a superfície saturada para a pesagem ou a alteração devida ao corte das amostras, como observado por Frascá e Yamamoto (2021) que também observaram, assim como neste estudo, valores maiores para os tamanhos menores dos corpos de prova.

5. Conclusão

Modificações em alguns parâmetros do método de determinação de densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água de rochas ornamentais, não alteram os resultados obtidos desde o ponto de vista prático, embora os resultados para alguns litotipos tenham indicado alguma diferença com significância estatística. Complementarmente, verificou-se que nas amostras pequenas, a absorção de água e a porosidade resultam mais elevadas que nas amostras padrão. Apesar das afirmativas anteriores, deve-se levar em conta a baixa representatividade dos resultados pois o estudo foi realizado com poucas amostras, em sua maioria de baixa absorção. Para estudos futuros, recomenda-se aumentar o número de corpos de prova e tipos de rochas.

6. Agradecimentos

Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela infraestrutura, ao CNPq pelo apoio financeiro.

7. Referências

ABNT. **NBR 15485-2:2015**. Rochas para revestimento – Métodos de Ensaio. Densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água. Rio de Janeiro. FRASCA, M.H.B.O.; YAMAMOTO, J.K. Investigation of Test Specimen Size and Shape on Absorption Measurements of Granite Dimension Stone. **Dimension stone use in the built environment**, [S. l.], p. 12-13, 2021.

MALAGA-STARZEC, K.; LINDQVIST, J.E.; SCHOUENBORG, B. Experimental study on the variation in porosity of marble as a function of temperature. **Geological Society, London, Spec. Publications**, v. 205, p. 81 – 88, 2002. <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.2002.205.01.07>.

OZCELIK, Y.; OZGUVEN, A. Water absorption and drying features of different natural building stones, **Construction and Building Materials**, v. 63, p. 257-270, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.030>.

SANTOS, A.C.O.; CASTRO, N.F. Estudo da influência de algumas variáveis na determinação de propriedades físicas de rochas ornamentais para o projeto de norma internacional. **Jorna.de Iniciação Científica**, Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, p. 3-5, 2023.

Processamento de amostra de rocha fonolito e dunito para a produção de materiais de referência certificado de remineralizadores de solo

Phonolite and dunite rock sample processing for the production of certified reference materials of soil remineralizer

Carla de Matos Ribeiro
Bolsista PCI, Química, M. Sc.

Maria Alice Cabral de Goes
Supervisora, Eng. Metalúrgica, D. Sc.

Resumo

O Centro de Tecnologia Mineral – CETEM está produzindo materiais de referência certificados – MRC de rocha fonolito e dunito, visando atender a demanda de laboratórios de análises minerais por MRC de remineralizadores de solo. Uma das etapas da produção é o processamento da matéria-prima que tem como objetivo assegurar a representatividade e homogeneidade das unidades de MRC produzidas. O presente trabalho descreve o processamento de amostras de rocha fonolito e dunito, com cerca de 125 kg cada, que consistiu em: i) preparação da amostra de alimentação do moinho de bolas *Paul O. Abbe CLM 40*; ii) realização da moagem em conformidade com o “Protocolo de Moagem com Bolas” (GOES et al., 2019) e iii) obtenção de unidades de MRC com aproximadamente 100 g cada.

Palavras-chave: material de referência certificado; processamento de material; remineralizadores de solo; dunito; fonolito.

Abstract

The Mineral Technology Center – CETEM is producing certified reference materials – CRM for phonolite and dunite rocks, aiming to meet the demand of mineral analysis laboratories for MRC for soil remineralizers. One of the production stages is the processing of the raw material, which aims to ensure the representativeness and homogeneity of the CRM units produced. The present work describes the processing of phonolite and dunite rock samples, weighing approximately 125 kg each, which consisted of: i) preparation of the *Paul O. Abbe CLM 40* ball mill feed sample; ii) carrying out the grinding in accordance with the “Protocolo de Moagem com Bolas” (GOES et al., 2019) and iii) obtaining CRM units weighing approximately 100 g each.

Keywords: certified reference material; material processing; soil remineralizers; dunite; phonolite.

1. Introdução

Os remineralizadores de solos (pó de rochas) sendo definido como “material de origem mineral que tenha sofrido apenas redução e classificação de tamanho por processos mecânicos, e que altere os índices de fertilidade do solo por meio da adição de macro e micronutrientes para as plantas, bem como promova a melhoria das propriedades físicas ou físico-químicas ou da atividade biológica do solo” (BRASIL, 2013).

O Centro de Tecnologia Mineral – CETEM está produzindo materiais de referência certificados – MRC de rocha fonolito e dunito. Esses materiais são importantes para atender a demanda dos laboratórios de análises minerais por remineralizadores de solo, pois podem ser utilizados para garantir a confiabilidade e rastreabilidade das análises do macro e micronutrientes, e dos contaminantes presentes nas amostras, em atendimento as especificadas na Instrução Normativa – IN nº 5/2016 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA (BRASIL, 2016).

Uma das etapas para a produção dos MRC é o processamento da matéria-prima cujo objetivo é assegurar a integridade e homogeneidade das unidades de MRC produzidas. Esse trabalho descreve o processamento das amostras de fonolito e dunito que consistiu em: i) preparação da amostra de alimentação do moinho de bolas *Paul O. Abbe CLM 40*; ii) realização da moagem em conformidade com o “Protocolo de Moagem com Bolas” (GOES et al., 2019) e iii) obtenção de unidades de MRC com aproximadamente 100 g cada.

2. Objetivos

O presente trabalho descreve o processamento de duas amostras de rocha, fonolito e dunito, para o desenvolvimento de MRC de remineralizadores de solo com aproximadamente 95% de passante em 0,075 mm.

3. Material e Métodos

3.1. Amostras

As matérias-primas correspondem a um lote de fonolito (FNMG-1) e um lote de dunito (DNMG-1), de aproximadamente 123 kg e 125 kg, enviadas pelas mineradoras Pedras Congonhas e Mineração Curimbaba, de Nova Lima e Poços de Caldas, respectivamente, do Estado de Minas Gerais.

3.2. Preparação da amostra de alimentação do moinho

Antes de iniciar o ensaio de moagem, cada matéria-prima foi homogeneizada, quarteada e dividida, com o uso de um alimentador vibratório e divisor rotativo acoplado a doze coletores, seguida da confecção de uma pilha cônica e longitudinal de seção triangular para retirada de uma subamostra para a análise granulométrica a úmido. Essa etapa foi importante para identificar o tamanho de partícula de cada material e verificar a necessidade ou não da realização de britagem das amostras, visto que para a moagem utilizando o moinho *Paul O. Abbe CLM 40*, o tamanho da maior partícula precisa ser, no máximo, de 2 mm, que corresponde a 1/10 do diâmetro da maior bola de alumina utilizada como meio moedor.

Para o ensaio de peneiramento a úmido, foi utilizado um peneirador vibratório com as peneiras: 1,700 mm; 1,180 mm; 0,850 mm; 0,600 mm; 0,420 mm; 0,300 mm; 0,212 mm; 0,150 mm; 0,106 mm; 0,075 mm; 0,053 mm; 0,045 mm e 0,038 mm. Após, as frações foram secas na estufa a 80 °C por 2 h. No entanto, a amostra de fonolito apresentou material retido apenas a partir da peneira de 0,300 mm, enquanto que a amostra dunito a partir da peneira de 0,600 mm, sendo assim, não foi preciso britar as amostras antes da moagem.

Outra etapa do processamento das matérias-primas foi o peneiramento a seco, cujo objetivo foi separar o material com tamanho de partícula < 0,075 mm dos materiais, considerado adequado ao uso, dos materiais mais grosseiros para serem moídos no moinho de alumina. Para o ensaio, foi utilizado um peneirador vibratório de três decks com as peneiras: 0,212 mm; 0,150 mm e 0,075 mm. Neste caso, foi identificada a necessidade de moagem de aproximadamente 23 kg da amostra de fonolito e cerca de 80 kg da amostra de dunito.

Após essa etapa, as amostras de fonolito e dunito foram submetidas às etapas de homogeneização, quarteamento e divisão para a obtenção de subamostras para a determinação da densidade aparente, cujos valores foram de 1145 kg/m³ para a amostra de fonolito e 1300 kg/m³ para dunito.

3.3. Moinho de alumina *Paul O. Abbe CLM 40*

A moagem da amostra total foi utilizando o moinho de alumina *Paul O. Abbe CLM 40*, que é confeccionado internamente com tijolos de 90 % alumina de alta densidade, diâmetro interno de 0,5334 m e comprimento interno de 0,6858 m, localizado no laboratório do Programa de Material de Referência Certificado – PMRC do CETEM. O meio moedor empregado foi de bolas de 90 % alumina de alta densidade com diâmetros de 25,4 mm e 12,7 mm. As condições de operação do moinho foram pré-estabelecidas seguindo o “Protocolo de Moagem com Bolas” (GOES et al., 2019) e os dados estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Condições de operação do moinho *Paul O. Abbe* ($V = 0,15325 \text{ m}^3$; $\rho_b = 3530 \text{ kg/m}^3$).

Amostra	J (fração)	U (fração)	% da C_s	Velocidade de rotação (rpm)	Carga de bolas (kg)		Massa de alimentação (kg)
					1"	½"	
FNMG	0,33	1,0	60	53,6	53,6	53,6	23,17
DNMG	0,33	1,0	60	53,6	53,6	53,6	26,80

3.4. Moinho de aço inox 6" x 12"

Antes de utilizar o moinho de alumina foram realizados testes com o moinho de aço inox 6" x 12", localizado na usina piloto do CETEM, a fim de estimar o tempo de moagem a ser empregado no moinho de alumina para obter um MR com aproximadamente 95 % de passante em 0,075 mm. O meio moedor foi o mesmo empregado no moinho de alumina. As condições de operação de moagem das amostras são mostradas na Tabela 2.

A moagem de partículas em moinhos é um processo de primeira ordem, ou seja, a taxa de moagem é proporcional à quantidade de partículas disponíveis para moer. A Equação 1 foi utilizada para calcular a constante cinética, k , considerando-se $f(0)$ como 100 % da amostra retida em 0,053 mm para um tempo inicial de 60 min e $f(t)$ como resultado do material retido na malha de 0,053 mm (SCHNEIDER, C.L.). Com base no

resultado de k , foram estimados os tempos adicionais de moagem, t , considerando $f(0)$ como porcentagem do material retido em 0,053 mm do teste anterior $f(t)$ como 20 %, pois é a porcentagem restante de onde se deseja chegar, neste caso, 80 % de passante na malha de 0,053 mm.

$$\frac{f(t)}{f(0)} = e^{-k} \quad (1)$$

Embora o objetivo seja que o MR apresente 95 % de passante em 0,075 mm, nos cálculos foram observados os resultados de 80 % do material passante na malha de 0,053 mm, pois ao atingir esse tamanho de partícula é provável que seja encontrado 95 % passante na malha de 0,075 mm.

4. Resultados e Discussão

4.1. Testes de moagem utilizando o moinho de aço inox 6" x 12"

Os testes de moagem foram realizados com uma porção da amostra, de massa descrita na Tabela 2, separada a partir de uma pilha cônica e uma pilha longitudinal de seção triangular. Depois de cada moagem, o moinho foi descarregado, as amostras homogeneizadas e nova pilha foi realizada a fim de retirar uma amostra de 100 g para a análise granulométrica, a úmido, com as peneiras de 0,075 mm e 0,053mm. A Tabela 3 apresenta os resultados dos testes de moagem das amostras até obter 95 % de passante em 0,075 mm.

Tabela 3. Moagem das amostras de fonolito e dunito utilizando o moinho de aço inox 6" x 12".

Amostra	60 min	1h 34min	2h 04min	3h 34min	5h 04min	6h 04min	7h 04min
FNMG-1	87,76 %	93,93 %	96,68 %	-	-	-	-
DNMG-1	46,69 %	-	-	79,32 %	90,14 %	93,72 %	95,26 %

Como resultado temos que a amostra de dunito precisou de um tempo maior, 7 h 04 min, de moagem para obter um material com passante de 95 % na malha de 0,075 mm, enquanto que para a amostra de fonolito esse tempo foi de 2 h 04 min.

4.2. Escalonamento para o moinho Paul O. Abbe CLM 40

O tempo de moagem utilizado no moinho de alumina foi calculado considerando que a taxa específica de moagem, em energia, para o moinho de inox e moinho de alumina são iguais. Os cálculos foram realizados de acordo com o "Protocolo de Moagem com Bolas" (GOES et al., 2019). A Tabela 4 mostra os valores da potência e energia para ambos os moinhos, além do tempo de moagem utilizando o moinho de inox e o escalonamento para o tempo estimado de moagem para o moinho de alumina a fim de obter um material com 95 % de passante em 0,075 mm.

Tabela 4. Taxa específica de moagem do moinho de inox e escalonamento para o moinho de alumina.

Moinho	Amostra	Potência (P)	Massa de alimentação	Energia	Tempo de moagem
		(Kw)	(t)	(kWh/t)	(h)
Inox	FNMG-1	0,0058	0,0008	15,0	2,07
	DNMG-1	0,0061	0,001	42,8	7,07
Alumina	FNMG-1	0,3019	0,0232	15,0	1,15
	DNMG-1	0,3091	0,0263	42,8	3,64

4.3. Moagem no moinho de alumina *Paul O. Abbe CLM 40*

Depois as condições de operação de moagem estabelecidas, Tabelas 1 e 4, a amostra e a carga de bola foram transferidas para o moinho. Devido à grande quantidade de material de dunito > 0,075 mm, 80,49 kg, foi necessário dividir a amostras em três porções com aproximadamente 26,8 kg cada, ou seja, a moagem foi realizada em três bateladas. Após cada moagem, uma porção de aproximadamente 3 kg de material foi descarregado a cada 5 voltas completa do moinho. O material amostrado foi homogeneizado e confeccionado uma pilha cônica e pilha longitudinal para retirada de uma porção de 100 g para o ensaio de peneiramento a úmido. Os resultados das análises granulométricas a úmido das amostras podem ser visto na Tabela 5.

Tabela 5. Ensaio de peneiramento a úmido.

Fração de tamanho (mm)	Fonolito		Dunito					
	Batelada única		1ª Bate lada		2ª Batelada		3ª Batelada	
	Acumulado (%)	Passante (%)	Acumulado (%)	Passante (%)	Acumulado (%)	Passante (%)	Acumulado (%)	Passante (%)
- 0,300 + 0,212	-	-	0,10	99,90	0,12	99,88	0,12	99,88
- 0,212 + 0,150	0,19	99,81	0,23	99,77	0,27	99,73	0,28	99,72
- 0,150 + 0,106	0,74	99,26	0,87	99,13	0,90	99,10	0,90	99,10
- 0,106 + 0,075	1,99	98,01	4,76	95,24	4,79	95,21	4,71	95,29
- 0,075 + 0,053	4,94	95,06	12,35	87,65	12,46	87,54	12,27	87,73
- 0,053	-	-	-	-	-	-	-	-

Embora o objetivo de 95 % de passante na peneira de 0,075 mm tenha sido alcançado, as amostras de fonolite e dunito apresentaram material retido a partir da peneira de 0,150 mm e 0,212 mm, respectivamente. Com isso, toda a amostra moída no moinho de alumina foi peneirada a seco e os resultados são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Ensaio de peneiramento a seco das amostras.

Fração de tamanho (mm)	FNMG-1			DNMG-1		
	Fração (kg)	Acumulado (%)	Passante (%)	Fração (kg)	Acumulado (%)	Passante (%)
+ 0,212	-	-	100,00	0,13	0,16	99,84
- 0,212 + 0,150	0,03	0,13	99,87	0,19	0,40	99,60
- 0,150 + 0,075	0,52	2,42	97,58	5,85	7,78	92,22
- 0,075	22,16	-	-	73,15	-	-

A amostra de fonolito apresentou 97,58 % de passante na malha de 0,075 mm alcançando assim, o objetivo de tamanho de partícula para o material de referência. No entanto, a amostra de dunito apresentou apenas 92,22%, com isso, os 6,17 kg do material foram divididos em subamostras de 1 kg cada, as quais foram moídas no moinho de inox, mantendo as mesmas condições de operação descritas na Tabela 2 em tempos de 60 min. Ao final de cada moagem, a amostra foi peneirada a seco na peneira de 0,075 mm e o material acima dessa granulometria foi separada para que novas moagens fossem realizadas até que 95 % do material estivessem com tamanho de partícula < 0,075 mm. A Tabela 7 apresenta o resultado das 8 moagens necessárias para alcançar o objetivo.

Tabela 7. Moagem final no moinho de inox da amostra de dunito.

	Batelada							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Massa alimentação (kg)	1,03	1,00	1,01	1,01	1,00	1,00	1,02	0,19
Massa < 0,075 mm (kg)	0,11	0,13	0,15	0,17	0,16	0,18	0,24	0,05

4.4. Obtenção de unidades de material de referência

Ao final das moagens, as amostras de fonolito e dunito foram transferidas para um homogeneizador do tipo “V” e homogeneizadas por 4 h. Posteriormente, as amostras foram submetidas à etapa de homogeneização e quartamento no divisor rotativo, a fim de dividir as amostras em 12 sacos plásticos contendo cerca de 10 kg cada. Em seguida, cada saco de 10 kg, foi subdividido em 12 pouches revestidos com PET+alumínio+PE, contendo aproximadamente 830 g cada, identificados, lacrados a vácuo e pesados.

Algumas unidades de pouches de cada lote foram selecionadas para o estudo de homogeneidade. Utilizando o divisor rotativo de fino, o material de cada pouche foi dividido em oito unidades de material de referência, contendo aproximadamente 100 g de material cada, e embaladas em frasco de vidro. Os demais pouches foram estocados na câmara fria a temperatura de 16 °C. O estudo de homogeneidade das amostras de fonolito e dunito, a análise química e mineralógica, assim como a caracterização para a certificação dos materiais será realizado em uma próxima etapa do projeto.

5. Conclusão

Os procedimentos adotados para o processamento das amostras de rocha fonolito e dunito para a produção de materiais de referência certificado utilizando o moinho de inox e o moinho de alumina *Paul O. Abbe* apresentaram-se adequados. Para a amostra de fonolito, o resultado de 97,58 % de passante na malha 0,075 mm após a moagem, mostrou que o tempo estabelecido para o moinho *Paul O. Abbe* foi satisfatório. Já para a amostra de dunito, por ser tratar de uma amostra mais dura, o resultado foi de 92,22 % de passante na malha de 0,075 mm, sendo necessária a moagem de cerca de 6 kg de material para obtenção de 95 % de passante em 0,075 mm.

Ao final obtiveram-se unidades das amostras de fonolito e dunito em pouche revestidos com PET+alumínio+PE, contendo aproximadamente 830 g cada, em estoque, armazenado na câmara fria a temperatura de 16 °C. Algumas unidades de pouches foram divididas em frascos de vidro com aproximadamente 100 g cada e selecionada para o estudo de homogeneidade. As etapas de certificação desses materiais de referência serão realizadas numa próxima etapa.

6. Agradecimentos

Sou grata à equipe do PMRC, 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

BRASIL. **Lei 12.890 de dezembro de 2013**. Altera a Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, para incluir os remineralizadores como uma categoria de insumo destinado à agricultura, e dá outras providências. Brasília, 2013. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2013/lei/l12890.htm>. Acesso em: out. 2020.

_____. 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.

GOES, M.A.C., SCHNEIDER, C.L. ARAUJO, P.C. **Protocolo de moagem com bolas utilizado no processamento de materiais de referência de rochas**. XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Belo Horizonte- MG, Novembro, 2019.

SCHNEIDER, C.L.. **Ensaio de moagem em Laboratório**. Módulo 0: Previsão do tempo de moagem.

Comparação da digestão de minérios de titânio usando forno de micro-ondas e fusão alcalina para determinação de titânio por técnicas espectroanalíticas

Comparison of titanium ores digestion using microwave oven and alkaline fusion for titanium determination by spectroanalytic techniques

Caroline Diniz Valente Corrêa
Bolsista PCI, Técnica em Química

Arnaldo Alcover Neto
Supervisor, Doutor em Química

Resumo

Para um laboratório de rotina, a otimização de técnicas analíticas visando reduzir o tempo de trabalho, risco de perda de amostra, contaminação, ou risco à saúde, e melhora do custo-benefício é muito importante. Neste trabalho, foi realizada uma comparação entre dois métodos de digestão para minérios de titânio com objetivo de gerar soluções representativas para determinação espectroanalítica de titânio. Os métodos avaliados foram fusão alcalina com NaOH e digestão ácida em sistema fechado e de alta pressão (forno micro-ondas). Materiais de referência certificados (MRC's) foram usados para validação, e comparação das duas técnicas avaliadas, sendo um de ilmenita (FeTiO_3), e dois de rutilo (TiO_2). A validação dos dois métodos de digestão evidenciou que ambos foram precisos e exatos, com recuperações variando entre 92,9 e 102,7% e desvios padrão relativos (RSD) inferiores a 10%. Apesar disso, o método da digestão em forno de micro-ondas apresentou a vantagem de requerer menor tempo de preparo das amostras (1 h).

Palavras-chaves: titânio; ilmenita; tutilo; digestão; fusão; micro-ondas.

Abstract

For a routine laboratory, optimizing analytical techniques aiming to reduce working time, risk of sample loss, contamination, or health risk, and improving cost-benefit is very important. In this work, a comparison was carried out between two digestions methods for titanium ores, aiming to generate representative solutions for spectroanalytic determination of titanium. The methods evaluated were alkaline fusion with NaOH and acid digestion in a closed, high-pressure system (microwave oven). Certified reference materials (CRM's) were used for validation and comparison of the two techniques evaluated, one using ilmenite (FeTiO_3) and two using rutile (TiO_2). Validation of the two digestion methods showed that both were precise and accurate, with recoveries varying between 92.9 and 102.7% and relative standard deviations (RSD) of less than 10%. Despite this, the microwave oven digestion method had the advantage of requiring less sample preparation time (1 h).

Keywords: titanium; ilmenite; rutile; digestion; fusion; microwave.

1. Introdução

A análise química de amostras minerais por técnicas espectroanalíticas geralmente emprega uma etapa prévia de solubilização dos constituintes da amostra, que é denominada digestão ou abertura da amostra. Neste processo de solubilização geralmente são utilizados ácidos, bases ou sais, juntamente com aquecimento a elevadas temperaturas, devido ao caráter refratário dos minerais (KRUG; ROCHA, 2016). Estudos indicam que cerca de 61% do tempo gasto e 30% dos erros em uma análise química estão associados à etapa de digestão. Esta etapa ainda representa de 70 a 95% de todo tempo gasto no processo analítico (ARRUDA; SANTELLI, 1997). Neste contexto, para um laboratório de rotina de análise geoquímica é de fundamental importância otimizar as técnicas analíticas de preparo de amostras, visando reduzir o tempo de trabalho, risco de perda de amostra, contaminação ou risco à saúde do analista. Dentre os minerais comumente analisados, pode-se citar os portadores de titânio como tendo aplicações muito amplas. Devido à importância desse elemento para o desenvolvimento dos diversos segmentos industriais, a caracterização de amostras minerais portadoras de minerais de titânio, como rutilo e ilmenita é fundamental para maximizar o aproveitamento destes recursos. Dentre as técnicas de digestão disponíveis, grande destaque deve ser dado à fusão alcalina com NaOH e digestão ácida utilizando fornos micro-ondas, devido à eficiência desses métodos de dissolução.

2. Objetivos

Avaliar a utilização do método de fusão com NaOH e digestão ácida em forno de micro-ondas para abertura de minérios de titânio e posterior determinação espectroanalítica de titânio. Comparar os dois métodos de digestão, avaliando a eficiência quanto à exatidão e precisão.

3. Métodos

Para avaliação dos métodos de digestão, três materiais de referência certificados foram utilizados: CGL 129 (minério de ilmenita), NIST RUTILE ORE e DH TITANIUM ORE (minério de rutilo).

Fusão com Hidróxido de Sódio

Em cadinho de zircônio, adicionou-se 10 mL da solução de NaOH 15% m/v. O cadinho foi deixado na chapa até completa secagem da solução. Pesou-se 0,1000 g de amostra em cada cadinho, por cima do NaOH seco, e fundiu-se em bico de bunsen e depois na mufla a 700°C por 1 hora. Após a fusão, 15 mL de água ultrapura foram adicionados aos cadinhos, e deixou-se em repouso por 24 horas. No dia seguinte, 23 mL de HCl concentrado foram adicionados aos cadinhos e a mistura foi transferida para bécher de teflon, onde foi aquecida a 60°C até dissolução completa. Deixou-se arrefecer, e a mistura foi transferida para balão de 100 mL, onde o volume foi aferido com água ultrapura. Essas soluções foram usadas para determinar Ti por espectrofotometria UV-VIS.

Digestão em forno de micro-ondas

Em um tubo de teflon para digestão de micro-ondas, pesou-se 0,1000 g da amostra e adicionou-se 2 mL de HNO₃ P.A., 4 mL de HF P.A., e 2 mL de H₃PO₄. Os tubos foram fechados e colocados no rotor para digestão no

micro-ondas a 1500 W de potência por 35 minutos. Após a digestão, o ácido fluorídrico residual foi complexado com 24 mL de H₃BO₃ 5%, a 1500 W de potência por 20 minutos. Após arrefecimento, os digeridos foram transferidos, para tubo falcon de 50 mL e o volume completado com água ultrapura. Essa solução foi usada para determinar Ti por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

4. Resultados e Discussão

Tabela 1. Resultados da determinação de titânio nos MRC's CGL 129, NIST RUTILE e DH titanium.

MRC	RSD Fusão%	RSD M.O%	TiO ₂ Fusão%	TiO ₂ M.O%	TiO ₂ Cert.%	Rec. Fusão%	Rec. M.O%
CGL 129	2,3	2,1	14,64	13,82	14,88	98,4	92,9
NIST RUTILE	0,9	7,2	97,60	92,62	96,16	101,5	96,3
DH TITANIUM	0,9	0,8	98,40	97,58	95,78	102,7	101,9

M.O - micro-ondas; Rec - Recuperação; Cert - certificado

A validação dos dois métodos de digestão evidenciou que ambos foram precisos e exatos, com recuperações variando entre 92,9 e 102,7% e desvios padrão relativos (RSD) inferiores a 10%. Apesar disso, o método da digestão em forno de micro-ondas apresentou a vantagem de requerer menor tempo de preparo das amostras (1 h), em comparação com a fusão alcalina (24 h).

5. Conclusão

Dois métodos de digestão de minérios de titânio foram validados, apresentando ambos precisão e exatidão adequadas. Apesar disso, o método da digestão em forno de micro-ondas apresentou a vantagem de requerer menor tempo de preparo das amostras (1 h).

6. Agradecimentos

Ao meu supervisor Dr. Arnaldo Alcover Neto, e aos meus orientadores ao Dr. Manuel Castro Carneiro, Kátia B. Alexandre e Andrey Linhares pela confiança, companheirismo e ajuda na elaboração do meu trabalho, ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão de bolsa PCI.

7. Referências Bibliográficas

- ARRUDA, M.A.Z.; SANTELLI, R.E. **Mecanização no preparo de amostras por micro-ondas: o estado da arte**, Química Nova, v. 20, n. 6, 638-643, 1997.
- KRUG, F.J.; ROCHA, F.R.P. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**, 1ª ed, EditSBQ, São Paulo, 2016.

Refino do hidróxido de lítio (LiOH) de grau técnico para grau bateria

Refining Lithium Hydroxide (LiOH) from Technical Grade to Battery Grade

Caroline Rodrigues dos Santos Brigido
Bolsista PCI, Eng. Metalúrgica e de Materiais, D.Sc.

Paulo Fernando Almeida Braga
Supervisor, Químico, D. Sc.

Resumo

O lítio é o principal constituinte das baterias íon-lítio e o processo de purificação dos seus compostos exige várias etapas de remoção de impurezas. O presente trabalho buscou caracterizar e purificar uma solução de 1,0 mol.L⁻¹ de hidróxido de lítio (LiOH) que possui impurezas, como carbonatos e outros metais dissolvidos. Existem algumas rotas de purificação do LiOH.H₂O (produto usado em baterias) a depender da quantidade e do tipo de impureza. Neste estudo atentou-se para os carbonatos (CO₃²⁻) que é um dos íons mais abundantes na solução. Foi realizada a purificação pelo método de precipitação. Os reagentes de hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) e cloreto de bário (BaCl₂) foram testados para reagirem com o carbonato presente na solução de LiOH. Nos testes foi alcançada uma purificação de 98,88% com o Ca(OH)₂ e houve um aumento de impureza nos testes com BaCl₂, devido a inserção do Ba⁺ em solução.

Palavras-chave: hidróxido de lítio; baterias; refino.

Abstract

Lithium is the main constituent of lithium-ion batteries and the process of purifying its compounds requires several steps to remove impurities. The present work sought to characterize and purify a 1.0 mol.L⁻¹ solution of lithium hydroxide (LiOH) that has impurities, such as carbonates and other dissolved metals. There are some purification routes for LiOH.H₂O (a product used in batteries) depending on the quantity and type of impurity. In this study, attention was paid to carbonates (CO₃²⁻), which is one of the most abundant ions in the solution. Purification was carried out by the precipitation method. The calcium hydroxide (Ca(OH)₂) and barium chloride (BaCl₂) reagents were tested to react with the carbonate present in the LiOH solution. In the tests, a purification of 98.88% was achieved with Ca(OH)₂ and there was an increase in impurities in the tests with BaCl₂, due to the insertion of Ba⁺ in solution.

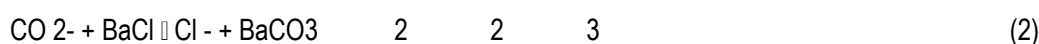
Keywords: lithium hydroxide; batteries; refining.

1. Introdução

A produção de eletrônicos e veículos elétricos tem alavancado a pesquisa para extração e purificação de compostos de lítio, que é o elemento chave mais importante das baterias elétricas (COCHILCO, 2023). O hidróxido de lítio durante o ano de 2023 teve uma cotação média da tonelada em R\$ 114.068,98, conforme a London Metal Exchange - LME®, (2023). A extração de lítio no Brasil a partir de rochas pegmatíticas, especificamente o concentrado de espodumênio, alcança teores de óxido de lítio (LiO₂) ~ 8,0% (NECKE, et. al, 2023). Pesquisas realizadas por TIAN-MING GAO et. al, (2023) apresentaram uma revisão teórica de diversos métodos de extração, como o alcalino, o ácido e dentre outros.

Durante o beneficiamento do LiOH.H₂O ocorre a contaminação, e algumas técnicas são utilizados para a purificação da solução (OLIVEIRA, 2020; YONG-SOO, et. al, 2022). No Brasil o LiOH.H₂O produzido é de grau técnico (~ 54,8% de pureza), sendo necessário realizar a purificação á grau bateria (~ 56,5% de pureza) para a produção de catodos das baterias elétricas. Na produção de baterias de lítio existem diversos tipos de ligas metálicas aplicadas nos catodos, e as principais diferenças estão no metal associado ao lítio. As baterias de lítio consistem em um cátodo rico em lítio, um ânodo (geralmente grafite) e um eletrólito que permite a difusão de íons.

Em relação à purificação das soluções de lítio, o carbonato (CO₃²⁻) é uma das principais impurezas no LiOH.H₂O e os compostos Ca(OH)₂ e BaCl₂ em contato com a solução de LiOH.H₂O formam os compostos de carbonato de cálcio (CaCO₃) e carbonato de bário (BaCO₃) (Reação 1 e 2), que precipitam e são removidos da solução de LiOH por filtração (YONG-SOO, et. al; 2022; LIU e AZIMI, 2022). A solubilidade do Ca(OH)₂ em 25 e 90 °C é 0,185 e 0,07 g/100 mL, e a solubilidade do BaCl₂ em 25 e 90°C é 37,5 e 55 g/100 mL. Em relação aos carbonatos formados, o CaCO₃ tem solubilidade de 10 g/100 mL em 25°C e 15 g/100 mL em 90°C e o BaCO₃ tem solubilidade de 0,0025 g/100 mL em 25°C.



2. Objetivos

Purificar uma solução de hidróxido de lítio 1,0 mol.L⁻¹ que contém impurezas provindas da extração e do beneficiamento.

3. Material e Métodos

A purificação de LiOH.H₂O foi realizada no Laboratório de Produtos Industriais - LABIM, a partir de uma solução impura de 1,0 mol.L⁻¹ de LiOH. Foram realizados testes com dois compostos, o cloreto de bário (BaCl₂) da Dinâmica Química Contemporânea® 99% P.A. e o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) da Vetec® 99% P.A., estes reagentes foram escolhidos com base nos estudos de Liu e Azimi, (2022) e TIAN-MING GAO, (2023). A proporção dos reagentes e LiOH foram de [1:1] e [1:2] e as temperaturas de lixiviação em 25 e 90 °C, sendo

realizado em diferentes temperaturas por alterar a solubilidade dos compostos. A solução de LiOH foi transferida em um Bécker de 250 mL, sobre uma placa agitadora e adicionada a massa de Ca(OH)₂ nos testes 01 - 04 e BaCl₂ nos testes 05 - 08, ambos com tempo de contato de 1 h e 225 RPM. Posteriormente a amostra foi filtrada a vácuo, seca em estufa a 60°C e desagregada com gral e pistilo. A porção sólida foi caracterizada por difratometria de raios-x (DRX) e o licor foi encaminhado para as análises químicas.

O planejamento experimental de 23 (três variáveis em dois níveis) foi usado para determinar os fatores de maiores efeitos na purificação da solução de LiOH.H₂O de grau técnico (pureza < 54,8%) para grau bateria (pureza > 56,5%). Os parâmetros utilizados em cada corrida experimental são apresentados na Tabela, e os detalhes da metodologia podem ser encontrados nos estudos de Brigido, (2022). Os cálculos do planejamento experimental foram realizados por meio do software MiniTab®, e a partir dos resultados foi possível ter uma compreensão dos efeitos dos parâmetros na purificação e possibilitar a otimização e a escolha de novas rotas.

Tabela 1. Planejamento experimental 2³.

Corrida	Temperatura (°C)		Lítio e reagente		Reagentes	
	Sinal	Valor	Sinal	Proporção	Sinal	Tipos
1	-	25	-	1:1	-	Ca(OH) ₂
2	+	90	-	1:1	-	Ca(OH) ₂
3	-	25	+	2:1	-	Ca(OH) ₂
4	+	90	+	2:1	-	Ca(OH) ₂
5	-	25	-	1:1	+	BaCl ₂
6	+	90	-	1:1	+	BaCl ₂
7	-	25	+	2:1	+	BaCl ₂
8	+	90	+	2:1	+	BaCl ₂

As análises por Difratometria de Raios-X (DRX) foram obtidas pelo método do pó no equipamento Bruker-D4 Endeavor, com radiação CuK_α (40KV/40mA), passo de 0,02º e 2θ, tempo de contagem de 184 segundos por passo e coletados de 5 a 105º. A interpretação qualitativa do espectro foi efetuada por comparação dos resultados obtidos com padrões contidos no banco de dados PDF04 no software Bruker DiffracPlus.

A Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) foi realizada pelo equipamento de marca Horiba Jobin Yvon, com vista de observação radial do plasma para determinação direta de Ba, Fe, Cu, Pb, Ni, Mn, Zn, Al, Mg, Si, Cl e SO₄. O Fotômetro de chama utilizado foi da marca Digimed modelo DM-64-5E para a determinação de Li, Na, K e Ca. As determinações de hidróxido (OH⁻) e carbonato (CO₃²⁻) foram realizadas por titulação no equipamento da marca Metrohm de modelo 848 Titrino plus. O pH foi medido em pHmetro da Kasvi® de modelo K39-1410A. A chapa de aquecimento foi de marca IKA® modelo C- MAG HS7.

4. Resultados e Discussão

A caracterização da solução de LiOH 1 mol.L-1 foi realizada por meio da determinação dos íons em solução, através do ICP-OES, fotometria de chama e titulação, cujos resultados estão na Tabela 2. Todas as soluções tiveram o pH em aproximadamente 13, o que proporcionou uma alta disponibilização do CO₂ em solução. Nas determinações de Ba, Ni, Mn, Mg, Fe, Cu, Pb, Zn e Al os resultados estão abaixo de 1,0 mg.L-1, que representam 0,37% de impureza na solução. Neste sentido, estes resultados foram desconsiderados ao decorrer do trabalho.

Tabela 2. Caracterização da solução de hidróxido de lítio (LiOH) a 1 mol.L-1 com pureza de 95,94%.

Analitos	Li+	OH-	CO ₃ ²⁻	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Cl-
(%)	17,30	78,64	1,21	1,12	0,50	0,44	0,16	0,26

Os resultados encontrados nos experimentos são apresentados na Tabela 3. Nas corridas 1 a 4 houve aumento da purificação de LiOH, indicando que o CO₃²⁻ presente na solução reagiu com o cálcio e formou um precipitado de carbonato de cálcio (CaCO₃) e reduziu a concentração de carbonato, conforme apresentado na Reação (1). Nas corridas 5 a 8 houve respostas de purificação que variaram de 1 - 3%, isso indica que o íon bário foi adicionado à solução e elevou a impureza do LiOH 1 mol.L-1. Apesar disto, nos experimentos com cloreto de bário (BaCl₂), os CO₃²⁻ dissolvidos reagiram com o bário, e foram removidos por filtração.

Tabela 3. Resposta do Planejamento experimental 2³.

Corrida	Parâmetros			Resposta da purificação (%)
	Temperatura (°C)	Proporção	Reagente	
1	25	1:1	Ca(OH) ₂	95,91
2	90	1:1	Ca(OH) ₂	97,96
3	25	2:1	Ca(OH) ₂	98,88
4	90	2:1	Ca(OH) ₂	97,93
5	25	1:1	BaCl ₂	2,53
6	90	1:1	BaCl ₂	0,50
7	25	2:1	BaCl ₂	1,77
8	90	2:1	BaCl ₂	1,12

Na Figura 01 é apresentado o DRX dos testes 1 - 4, realizados com hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), percebeu-se que o carbonato foi removido, porque houve a formação de carbonato de cálcio (CaCO₃). Outro ponto de destaque, foi a identificação de hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), o que indica que nos experimentos 3 e 4 com Ca(OH)₂, em proporções de 2:1, ocorreu remoção de cálcio. Esse resultado foi confirmado nas análises químicas, com a redução da concentração do íon de cálcio de 33,8 para 25,6 mg.L-1.

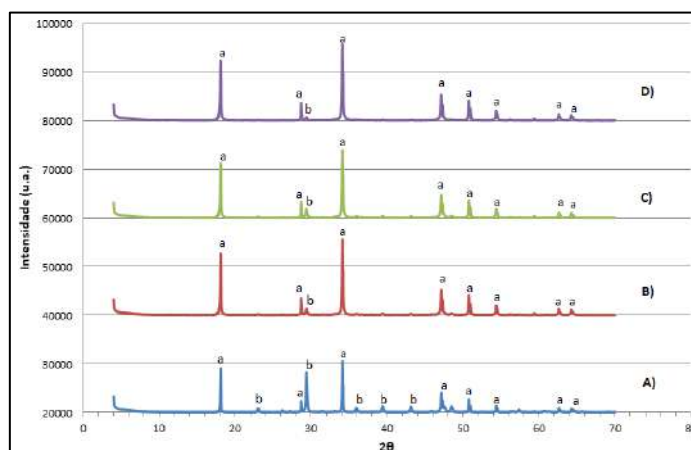


Figura 1. A) DRX do retido após corrida 01; B) DRX do retido após corrida 02. C) DRX do retido após corrida 03; D) DRX do retido após corrida 04. Sendo: a - Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$); b - Calcita ($\text{Ca}(\text{CO}_3)$).

Na Figura 2 é apresentado o DRX do retido após o teste com BaCl_2 . Além da precipitação de carbonato de cálcio (CaCO_3) houve a formação de cloreto de bário hidratado ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), carbonato de bário (BaCO_3) e Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Esses resultados indicam que o BaCl_2 é um reagente facilitador da remoção de impurezas, como carbonatos, porém pode inserir outros contaminantes como do íon bário e o cloreto, neste sentido, novos testes com hidróxido de bário serão realizados para evitar a contaminação por cloretos.

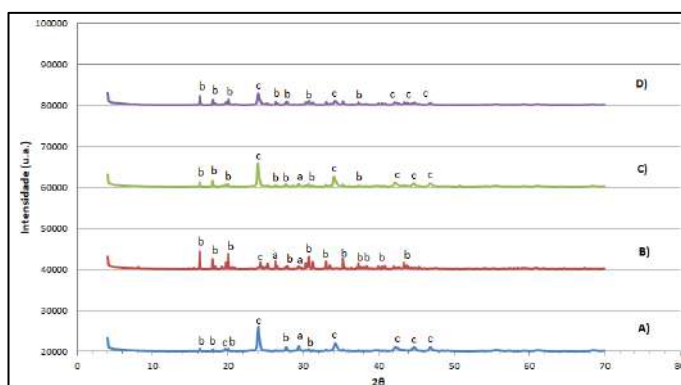


Figura 2. A) DRX do retido após corrida 05; B) DRX do retido após corrida 06. C) DRX do retido após corrida 07; D) DRX do retido após corrida 08. Sendo: a - Calcita ($\text{Ca}(\text{CO}_3)$); b - $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; c - BaCO_3 ; d - Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Na Figura 3 é apresentado o gráfico de Pareto das respostas encontradas no planejamento experimental. A resposta mais significativa foi o tipo de reagente adicionado no processo de purificação. Neste viés, apesar das alterações de temperatura e proporção de reagente o parâmetro de maior efeito na purificação é o tipo de reagente.

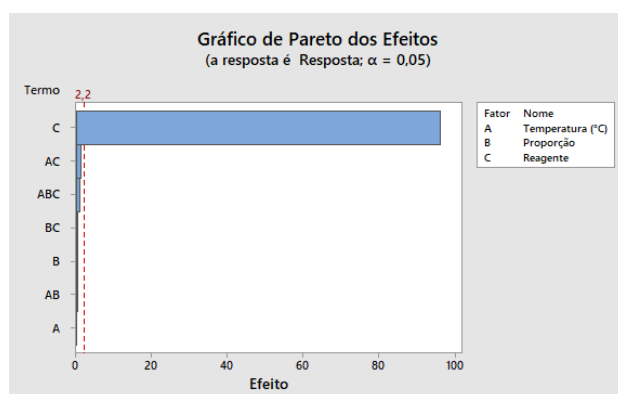


Figura 3. Gráfico de Pareto das respostas encontradas no planejamento experimental 2³.

Na tabela 4 é apresentada uma comparação do LiOH 1 mol.L⁻¹ inicial e o purificado. Foi obtido o melhor resultado no teste três, com o reagente de Ca(OH)₂ em proporção de 2:1 e temperatura de 25 C°. Observou-se a remoção do carbonato e do cálcio, com a formação de calcita (CaCO₃) e Ca(OH)₂ no sólido retido, outros íons como K⁺, Na⁺, SO₄²⁻ e Cl⁻ não foram identificados no DRX, contudo houve redução das suas concentrações no licor, necessitando de novos estudos para a compreensão da formação de outros compostos não precipitados.

Tabela 4. Solução de LiOH inicial e purificada.

Analitos (%)	Li ⁺	OH ⁻	CO ₃ ⁻²	Ca ⁺²	K ⁺	Na ⁺²	SO ₄ ⁻²	Cl ⁻	Pureza (%)
LiOH 1,0 mol.L ⁻¹	17,30	78,64	1,21	1,12	0,50	0,44	0,16	0,26	95,94
Teste 03	17,30	78,64	0,04	0,34	0,20	0,15	0,16	0,10	98,88

5. Conclusão

A purificação da solução de LiOH 1 mol.L⁻¹ com Ca(OH)₂ e BaCl₂ foi alcançada no teste realizados em 25°C, reagente de Ca(OH)₂ em proporção de 2:1 com o LiOH, alcançando uma solução purificada a 98,88%. Nos testes com BaCl₂ houve contaminação do íon bário em solução, porém ocorreu remoções de carbonatos. Sugere-se, em trabalhos futuros, uma remoção de outros íons além do carbonato, por meio de diferentes técnicas e novos testes com hidróxido de bário.

6. Agradecimentos

Ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações pelo incentivo à pesquisa no Brasil, que por meio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) permitiu o desenvolvimento desta pesquisa fomentada com bolsas do Programa de Capacitação Institucional, PCI-CETEM/MCTI. Agradeço ao meu supervisor, Dr. Paulo Braga, e a técnica Beatriz Batista, pelo suporte no desenvolvimento desta pesquisa.

7. Referências Bibliográficas

BRIGIDO, C.R. dos S. **Eletroxidação de efluente contendo nitrogênio amoniacal e matéria orgânica na presença de cloreto**. 2022. 87p. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).

LIU, H.; AZIMI, G. Production of Battery Grade Lithium Hydroxide Monohydrate Using Barium Hydroxide Causticizing Agent. **Resources, Conservation e Recycling**, v.179, p.106-115, 2022.

COMISSÃO CHILENA DO COBRE (COCHILCO). **El mercado de lítio Desarrollo reciente y proyecciones al 2030**. COCHILCO. Maio 2023. Disponível em: <<https://www.cochilco.cl/Mercado%20de%20Metales/Produccion%20y%20consumo%20de%20litio%20hacia%20el%202030%20edicion%202021%20version%20def.pdf>>. Acessado em: 23 de maio de 2023.

NECKE, T.; STEIN, J.; KLEEBE, H.; BALKE-GRUNEWALD, B. Lithium Extraction and Zeolite Synthesis via Mechanochemical Treatment of the Silicate Minerals Lepidolite, Spodumene, and Petalite. **Minerals**, v.13, p.1030-1049, 2023.

OLIVEIRA, G.A.C. de. **Purificação do carbonato de lítio utilizando a técnica de troca iônica**. 2020. 96p. Dissertação (Mestrado) - Tecnologia Nuclear, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo (Brasil).

LONDON METAL EXCHANGE - LME®. **LME Lithium Hydroxide CIF (Fastmarkets MB)**. Out. 2023. Disponível em: <<https://www.lme.com/Metals/EV/LME-Lithium-Hydroxide-CIF-Fastmarkets-MB#Trading+day+summary>>. Acessado em: 25 de outubro de 2023.

TIAN-MING GAO; NA FAN; WU CHEN; TAO DAI. Lithium extraction from hard rock lithium ores (spodumene, lepidolite, zinnwaldite, petalite): Technology, resources, environment and cost. **China Geology**, v.6, p.137-153, 2023.

YONG-SOO, L.; YONG-HWAN, M.; DEOK-HYE, P.; HAK-JOO, L.; WOO-JUN, L.; HYUN-SUK, P.; SANG-BEOM, H.; KYUNG-WON, P. Highly efficient lithium-ion exchange membrane water electrolysis. **Journal of Power Sources**, v.529, p.231, 2022.

Avaliação do impacto ambiental gerado por resíduos provenientes da indústria mineral: Foco em nanopartículas

Environmental impact caused by waste from mineral industry: Focus on nanoparticles

Cristina Lúcia Silveira Sisinno

Bolsista PCI, Bióloga, D.Sc.

Cláudia Duarte da Cunha

Supervisora, Engenheira Química, D. Sc.

Resumo

Com a escassez de fertilizantes para a agricultura, diferentes materiais têm sido estudados como fontes alternativas, como pós de rocha, compostos orgânicos de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) e lodos de Estação de Tratamento de Efluentes (ETE). Entretanto, além da possível presença de substâncias tóxicas, estes materiais podem conter nanopartículas (NPs), e são escassos os estudos sobre os impactos na microbiota do solo, na cadeia alimentar e no homem, que precisam ser avaliados para que seu reaproveitamento dentro de um novo ciclo produtivo não cause possíveis efeitos adversos. O objetivo deste trabalho é avaliar os potenciais impactos destes materiais contendo NPs metálicas no ambiente com o auxílio de análises físicas, químicas e microbiológicas, e ensaios de toxicidade e agrônômicos. A preparação e caracterização mineralógica das primeiras amostras de pós de rocha foram realizadas, as NPs nestas amostras estão sendo analisadas e a partir dos resultados os ensaios biológicos serão desenvolvidos.

Palavras-chave: resíduos; setor mineral; impacto ambiental; agricultura; nanopartículas metálicas.

Abstract

With the scarcity of fertilizers for agriculture, different materials have been studied as alternative sources, such as rock powders, organic compost of Urban Solid Waste (USW) and sludge of Wastewater Treatment Plant (WWTP). However, in addition to the presence of toxic substances, these materials may contain nanoparticles (NPs), and there are few studies related to the impacts on the soil microbiota, food chain and humans, which need to be evaluated so that their reuse within a new production cycle does not cause possible adverse effects. The aim of this work is to evaluate the potential impacts of these materials containing metallic NPs on the environment with the application of physical, chemical and microbiological analysis, and toxicity and agronomic tests. The preparation and mineralogical characterization of the first rock powder samples were carried out, the NPs in these samples are being examined and based on the results the biological tests will be developed.

Keywords: waste; mineral sector; environmental impact; agriculture; metallic nanoparticles.

1. Introdução

Devido à escassez de fertilizantes para a agricultura observada nos últimos anos, vários materiais têm sido estudados como fontes alternativas. Alguns destes materiais são os resíduos chamados de pós de rocha, além de compostos orgânicos de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) e os lodos de Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), que estão sendo aplicados como, por exemplo, remineralizadores (pós de rocha) e fertilizantes no solo (compostos orgânicos e lodos), ou comercializados como material secundário para uso direto na agricultura ou como matéria-prima para a fabricação de produtos abrangidos pelo Decreto nº 4954/2004 (BRASIL, 2014).

O pó de rocha é um resíduo oriundo do processo de britagem, exploração mineral em pedreiras e corte de rochas (BRITO et al., 2019). A promulgação da Lei nº 12.890 de 10/12/13 que incluiu os remineralizadores como uma categoria de insumo destinado à agricultura (BRASIL, 2013) possibilitou e ampliou a comercialização do pó de rocha. Vários estudos têm demonstrado a eficiência do pó de rocha nas lavouras, que está diretamente correlacionada com sua composição química e mineralógica, presença de microrganismos solubilizadores, espécies de plantas cultivadas, atividade da rizosfera e o tipo de solo (SEIDEL; CEQUINATTO e RIBEIRO, 2022). Entretanto, poucos estudos têm sido realizados com relação ao seu impacto no ambiente, uma vez que este é considerado um produto de origem natural e observa-se uma condição similar com relação a outros materiais também utilizados na agricultura, como compostos orgânicos de RSU e lodos de ETE.

De acordo com Instruções Normativas (IN) do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) substâncias potencialmente tóxicas (como As, Cd, Pb, etc.) precisam ser controladas nestes materiais (BRASIL, 2006; 2016) entretanto, além destas substâncias, nanopartículas (NPs) também podem estar presentes na composição destes insumos (PART et al., 2015a, 2015b).

Os nanomateriais (NMs) possuem pelo menos uma dimensão na faixa entre 01 nanômetro (nm) a 100 (nm) e exibem novas propriedades e características diferentes dos materiais em escala *bulk* (fora da nanoescala) – como tamanho, forma, área de superfície específica, etc. – que podem influenciar em sua toxicidade. Os NMs apresentam escala nano em uma dimensão (p. ex. nanoplacas), duas dimensões (p. ex. nanofibras), ou três dimensões (p. ex. nanopartículas) (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2022).

As NPs podem ser encontradas na natureza ou serem sintetizadas pelo homem (manufaturadas ou engenheiradas) e muitas de base metálica, óxido metálicas e inorgânicas são usadas atualmente em grande escala em muitos produtos que estão sendo lançados no ambiente sem que ainda não se saibam todos os impactos relacionados ao seu comportamento diferencial. Estas podem ser encontradas em eletrônicos, cimento, tintas, cosméticos, vestuário, produtos para saúde e higiene pessoal, embalagens, alimentos, etc. e estar na forma elementar (p. ex. Ag, Au) ou como compostos (TiO₂, ZnO, CuO, CeO₂, SiO₂, CaCO₃, etc.) (PART et al., 2018). As NPs presentes em produtos lançados nos efluentes podem se concentrar nos lodos de ETE (PART et al., 2015a), enquanto as contidas em produtos descartados como RSU misturados à matéria orgânica não segregada previamente podem contaminá-la e, conseqüentemente, estarem nos compostos orgânicos produzidos a partir dela (PART et al., 2015b).

Com relação aos pós de rocha, um dos problemas encontrados para seu uso como fertilizante é fornecer os nutrientes nas quantidades e no tempo adequado para cada cultura e uma solução utilizada por alguns produtores tem sido usar doses relativamente altas e com granulometria bem fina para compensar as baixas concentração e solubilidade dos minerais (SEIDEL; CEQUINATTO e RIBEIRO, 2022). Entretanto, essa prática pode ocasionar problemas, como: o acúmulo de substâncias potencialmente tóxicas no solo; o aumento da solubilidade pode acarretar no aumento da possível percolação de componentes tóxicos para as águas subterrâneas e o carreamento para as águas superficiais; o aumento da solubilidade implica no aumento da biodisponibilidade de componentes tóxicos para a microbiota; e a aplicação do pó de rocha com granulometria cada vez mais fina poderá favorecer que muitos elementos sejam encontrados no solo na forma de NPs ao longo do tempo ou mesmo durante sua aplicação – conforme evidenciado por Dalmoro et al. (2016). Esta questão constitui-se, inclusive, em um problema de saúde ocupacional devido à exposição das partículas em suspensão no ar (ultrafinas), tanto na etapa da aplicação dos pós como durante a extração das rochas.

Desse modo, estudos adicionais devem ser desenvolvidos para a avaliação do impacto no ambiente destes materiais que podem conter NPs, incluindo possíveis efeitos adversos ao longo da cadeia alimentar (importante no caso de sua utilização em atividades agrícolas), e principalmente em longo prazo.

2. Objetivos

Realizar um estudo integrado de diferentes matrizes ambientais afetadas por nanopartículas de base metálica presentes em materiais oriundos do setor de mineração e outros materiais aplicados na agricultura, adquirindo conhecimento para identificar possíveis impactos destes materiais no ambiente.

3. Material e Métodos

Para acompanhamento dos registros de materiais secundários e produtos fertilizantes emitidos pelo MAPA foram verificados os dados disponibilizados nos seguintes endereços: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/fiscalizacao-e-qualidade> e <https://indicadores.agricultura.gov.br/fertilizantes/index.htm>.

As primeiras amostras analisadas neste projeto são de pós de rocha, que podem ser utilizados na agricultura. Cinco amostras, sendo duas de resíduos de ardósia (originadas dos estados de MG e SC) e três de rochas provenientes de mineradoras do Estado do RJ, foram recebidas e acondicionadas na Usina Piloto do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/RJ). As amostras foram denominadas como MG, SC, TA, GE e IT, sendo que as quatro primeiras foram recebidas em tamanho de brita e pedrisco, sendo necessário o seu preparo para atingir a fração pó. Para a amostra IT não houve necessidade de processamento para redução da granulometria. O objetivo do preparo foi a adequação da granulometria para enquadramento do material como pó para uso na agricultura como remineralizador, segundo o Anexo I (Especificações de Natureza Física) da IN Nº 5 do MAPA de 10 de março de 2016 (Tabela 1).

Tabela 1. Especificações de natureza física dos remineralizadores de acordo com a IN Nº 5 do MAPA para pós.

Especificação de natureza física	Garantia granulométrica	
	Peneira	Partículas passantes (peso/peso)
Pó	2,0 mm (ABNT nº 10)	100%
	0,84 mm (ABNT nº 20)	70% mínimo
	0,3 mm (ABNT nº 50)	50% mínimo

Fonte: Adaptação de MAPA (2016).

O preparo das amostras envolveu as etapas de: britagem (britador de mandíbula), moagem (moinho de rolo ou de disco), homogeneização em pilha cônica e longitudinal, quarteamento e classificação granulométrica para verificação do atendimento à faixa de pó especificada na IN Nº 5.

Nos laboratórios do CETEM do Setor de Caracterização Tecnológica (SCT) da Coordenação de Análise Mineral (COAMI) foram realizadas análises da caracterização mineralógica e composição química das amostras finais de pós de rocha por meio das técnicas de Difractometria de Raio X (DRX) e Fluorescência de Raio X (FRX).

Estas amostras foram encaminhadas para os laboratórios do INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia) em Xerém – RJ para as análises de tamanho de partículas, distribuição do tamanho das partículas e presença de elementos potencialmente tóxicos.

As próximas amostras estudadas serão compostos orgânicos de RSU e lodos de ETE. Para o estudo das principais NPs engenheiradas que podem ser encontradas nos compostos orgânicos foi realizado um levantamento bibliográfico, busca de informações técnicas encontradas na *Internet* e em três bancos de dados internacionais *on line* de produtos de consumo de uma das principais fontes de NPs engenheiradas nos RSU, que são os Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos (REEE). Com base nos dados levantados foi observada a predominância de nanoAg, além de outras NPs como Ni e Cu e nanocompostos de SiO₂ e TiO₂ (SISINNO, RIZZO e CUNHA, 2023).

Nas amostras onde forem identificadas NPs metálicas serão realizadas análises microbiológicas e ensaios de toxicidade e agrônômicos para avaliação do impacto na comunidade microbiana do solo.

4. Resultados e Discussão

Com base no acompanhamento dos materiais secundários autorizados pelo MAPA para serem comercializados para uso direto na agricultura ou como matéria-prima para a fabricação de produtos abrangidos pelo Decreto nº 4954/2004, pode-se destacar que de abril de 2018 até outubro de 2023 (última atualização em 30/10/2023) foram registrados:

- Pó de brita de basalto; pó de brita de micaxisto; pó de rocha de basalto; pó de brita de biotita gnaiss Diorítico; pó de brita fino lavado de mica xisto; e pó de brita de secundário de gnaiss;
- Lodo de esgoto caledado e outros denominados como: lodo biológico; de ETE; físico-químico; e fluido;
- Composto de lixo urbano.

- A análise dos dados disponibilizados pelo MAPA sobre fertilizantes mostra que de abril de 2018 a outubro de 2023 foram registrados:
- Remineralizadores constituídos das seguintes matérias-primas: rochas silicáticas; carbonato de cálcio e magnésio; micaxisto; basalto; pó de brita de basalto; basalto, rocha calcárea, rochas silicáticas; fonolito; fonolito, serpentito; varvito (Grupo Itararé); gnaiss granítico; e biotita; além de casos onde a matéria-prima não foi descrita;
- Lodos orgânicos de ETE e também com as denominações de: lodo biológico; de ETE; de esgoto; físico-químico; e fluido;
- Compostos orgânicos.

Com relação às cinco amostras de pós de rocha estudadas, de acordo com as análises de DRX as composições mineralógicas apresentadas são as seguintes:

- Amostras MG e SC: quartzo, caulinita, clorita, albita e muscovita;
- Amostras GE e IT: quartzo, biotita, ortoclásio, albita, caulinita, hornblenda;
- Amostra TA: feldspato (microclina, albita), biotita, hornblenda e pirita.

Nos resultados de FRX das cinco amostras foi evidenciado que os teores de K_2O estavam de acordo com a IN Nº 5/2016 ($\geq 1\%$) para enquadramento do material como remineralizador e os maiores percentuais (%/peso) de óxidos encontrados foram de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , descritos abaixo:

- Amostras MG e SC: SiO_2 (59,1% e 65,3%); Al_2O_3 (16,4% e 14,0%) e Fe_2O_3 (7,5% e 5,6%);
- Amostras GE, IT e TA: SiO_2 (56,1%; 67,6% e 58,7%); Al_2O_3 (14,3%; 14,6% e 18,9%) e Fe_2O_3 (8,4%; 4,4% e 3,7%).

As análises de tamanho de partículas, distribuição do tamanho das partículas e presença de elementos potencialmente tóxicos das cinco amostras de pós de rocha ainda estão sendo realizadas no INMETRO. A partir destes resultados os ensaios biológicos serão desenvolvidos.

5. Conclusão

De acordo com os dados disponibilizados pelo MAPA e acompanhados até outubro de 2023 nota-se que materiais como resíduos de rochas do setor mineral têm sido autorizados para serem comercializados como materiais secundários para uso direto na agricultura ou como matéria-prima para a fabricação de produtos destinados à agricultura, além de estarem sendo registrados, principalmente, como remineralizadores. Outros materiais como compostos orgânicos de RSU e lodos de ETE também têm sido registrados como fertilizantes para serem utilizados na agricultura.

Entretanto, apesar dos possíveis benefícios do aproveitamento destes materiais, eles podem conter NPs e estudos adicionais são necessários para que seus efeitos adversos sejam melhor conhecidos para prevenir possíveis impactos no ambiente, principalmente em longo prazo.

Uma vez que os resultados das análises de NPs nas cinco amostras de pós de rocha ainda estão em desenvolvimento, as análises microbiológicas, e os ensaios de toxicidade e agrônômicos ainda não foram realizados.

Espera-se que os resultados deste estudo possam contribuir para a produção de conhecimento dos possíveis impactos de NPs metálicas, principalmente no solo, de materiais que estão sendo utilizados na agricultura.

6. Agradecimentos

Cristina Sisino agradece ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo fomento da bolsa PCI-DA do MCTI no CETEM; a Luciano Borges e Fábio Gonçalves do Labiotec (CETEM) pela preparação das amostras; a Luiz Carlos Bertolino, Ernesto Licursi e equipe pelas análises realizada no SCT (CETEM); e a Leonardo Boldrini e Celso Sant'Anna pelas análises de NPs em execução no INMETRO.

7. Referências Bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO/TR 16197**: Nanotecnologias – Compilação e descrição de métodos de triagem da toxicidade para nanomateriais manufaturados. Rio de Janeiro: ABNT, 2022.

BRASIL. Decreto nº 8.384 de 29 de dezembro de 2014. Altera o Anexo ao Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004, que aprova o Regulamento da Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 252, p. 24, 30 dez. 2014. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2014/decreto/D8384.htm. Acesso em: 24 out. 2023.

BRASIL. Lei nº 12.890 de 10 de dezembro de 2013. Altera a Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, para incluir os remineralizadores como uma categoria de insumo destinado à agricultura, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 240, p. 1, 11 dez. 2013. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2013/lei/l12890.htm. Acesso em: 24 out. 2023.

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Instrução Normativa MAPA SDA nº 27 de 05 de junho de 2006** (Alterada pela IN SDA Nº 7, de 12/04/2016, republicada em 02/05/2016). Dispõe sobre a importação ou comercialização, para produção, de fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-sda-27-de-05-06-2006-alterada-pela-in-sda-07-de-12-4-16-republicada-em-2-5-16.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2023.

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Instrução Normativa MAPA nº 5 de 10 de março de 2016**. Ficam estabelecidas as regras sobre definições, classificação, especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem, rotulagem e propaganda dos remineralizadores e substratos para plantas, destinados à agricultura. 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/view>. Acesso em: 10 nov. 2023.

BRITO, R.S.D.; BATISTA, J.F.; MOREIRA, J.G.V.; MORAES, K.N.O.; SILVA, S.O. Rochagem na agricultura: importância e vantagens para adubação suplementar. **South American Journal of Basic Education, Technical and Technological**, v.6, p.528-540, 2019. Disponível em: <https://periodicos.ufac.br/index.php/SAJEBTT/article/view/2331>. Acesso em: 03 out. 2023.

CUNHA; G.O.M.; ALMEIDA, J.A. Agronomic potential of four rock powders, pure or mixed, as soil remineralizers. **Research, Society and Development**, v.10, e169101724828, p.1-19, 2021. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/24828>. Acesso em: 03 out. 2023.

DALMORO, A.C.; RAMOS, C.G.; QUEROL, X.; KAUTZMANN, R.M.; OLIVEIRA, M.L.S.; TAFFAREL, S.R., MORENO, T.; SILVA, L.F.O. Nanoparticulate mineral matter from basalt dust wastes. **Chemosphere**, v.144, p. 2013-2017. 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653515302411>. Acesso em: 03 out. 2023.

PART, F.; GRESSLER, S.; HUBER-HUMER, M.; GAZSÓ, A. **Environmentally relevant aspects of nanomaterials at the end of the use phase – Part I: Wastewater and sewage sludge**. Nano Trust Dossier, n. 043e, February 2015a. Disponível em: <https://epub.oeaw.ac.at/0xc1aa5576%200x00326c57.pdf>. Acesso em: 06 nov. 2023.

PART, F.; GRESSLER, S.; HUBER-HUMER, M.; GAZSÓ, A. **Environmentally relevant aspects of nanomaterials at the end of the use phase – Part II: Waste recycling and disposal**. Nano Trust Dossier, n. 044e, April 2015b. Disponível em: <https://epub.oeaw.ac.at/0xc1aa5576%200x00326c59.pdf>. Acesso em: 06 nov. 2023.

PART, F.; BERGE, N.; BARAN, P.; STRINGFELLOW, A.; SUN, W.; BARTELT-HUNT, S. MITRANO, D.; LI, L.; HENNEBERT, P.; QUICKER, P.; BOLYARD, S.C.; HUBER-HUMER, M. A review of the fate of engineered nanomaterials in municipal solid waste streams. **Waste Management**, v.75, p.427-449, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956053X18300783>. Acesso em: 03 out. 2023.

SEIDEL, E.P.; CEQUINATTO, P.; RIBEIRO, L.L.O. Características agronômicas de trepoço branco e teores de fósforo após a aplicação de pó de rocha de basalto associado com plantas de cobertura e microrganismos. **Research, Society and Development**, v.11, e38111326366, p.1-10, 2022. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/download/26366/23350/312728>. Acesso em: 03 out. 2023.

SISINNO, C.L.S.; RIZZO, A.C.L.; CUNHA, C.D. Nanomateriais em resíduos de equipamentos eletroeletrônicos: Impactos à saúde e ao ambiente. *In*: SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE RESÍDUOS DE EQUIPAMENTOS ELETROELETRÔNICOS, 6., 2023, Rio de Janeiro. **Anais do...Rio de Janeiro:CETEM**, 2023. p.162-173.

A importância da mineração urbana para a gestão adequada dos resíduos eletroeletrônicos (REEE): proposta de um diagrama causal considerando a integração dos agentes e da cadeia de valor

The importance of urban mining for the adequate management of electro-electronic waste (WEEE): proposal for a causal diagram considering the integration of agents and the value chain

Emmanuelle Soares de Carvalho Freitas
Bolsista PCI, Administradora, DSc.

Lúcia Helena Xavier
Supervisora, Bióloga, DSc.

RESUMO

O crescimento populacional e respectivo consumo de bens manufaturados resulta em um considerável aumento nas quantidades de resíduos gerados. As inovações tecnológicas, por sua vez, resultam na geração de resíduos eletroeletrônicos (REEE), estimada em cerca de 50 milhões de toneladas anuais em todo o mundo. Assim, a recuperação de materiais a partir de fontes secundárias pode representar uma solução para a gestão deste tipo de resíduo. A falta de gestão deste tipo de resíduo gera uma série de problemas ambientais, sociais e econômicos. Nesse contexto, a mineração urbana passa a ser um instrumento da economia circular com a recuperação de materiais de fontes secundárias provenientes dos REEE. Desta forma, Este estudo propõe a elaboração de um diagrama causal, baseado em dinâmica de sistemas, considerando modelos de negócios e estruturas regulatórias, obtendo uma visão sistêmica dos fatores que interferem (positiva e negativamente) a cadeia de gestão integrada dos REEE. Os resultados obtidos por meio deste modelo, indicam que esses resíduos, sendo reintegrados em novos ciclos produtivos, contribuem para reduzir a dependência da extração de recursos naturais e, ao mesmo tempo, possibilitam a mitigação de impactos e contribuem, em alguns casos, para evitar o risco de suprimento.

Palavras-chave: Mineração urbana; economia circular; resíduos eletroeletrônicos; dinâmica de sistemas.

1. Introdução

O rápido crescimento populacional atrelado as altas taxas de consumo da população impulsionaram a produção de novos produtos nos últimos anos, incluindo os produtos eletrônicos. Logo, a geração de resíduos eletroeletrônicos (REEE) cresce de forma acelerada com um aumento de uma taxa de 3% a 5% ao ano (CUCCHIELLA et al, 2015). Assim, demandando soluções que estejam associadas ao compromisso de sustentabilidade do país, impulsionando a necessidade de ações que possam equilibrar o crescimento econômico, inovação e sustentabilidade ambiental.

Atualmente, os esforços para desenvolver produtos e serviços mais sustentáveis e eficientes, com impactos ambientais reduzidos, são questões que motivam a necessidade de minimizar o desperdício e ainda alcançar objetivos econômicos e ambientais. Portanto, é fundamental a transição de uma economia linear para uma economia circular, colocando uma visão estratégica sobre o reaproveitamento dos resíduos, princípio básico para prolongar a vida útil dos produtos

A inserção de resíduos como materiais secundários em diferentes cadeias produtivas é um assunto relativamente recente e pode ser viabilizado por meio de ferramentas, tais como a mineração urbana (MU), que pode corroborar para a consolidação da economia circular em âmbito nacional. A MU tem sido estudada a partir da recuperação de diversos fluxos de materiais, provenientes, por exemplo, de aterros sanitários, construção e demolição (estoques de construção), resíduos eletroeletrônicos, veículos em fim de vida e resíduos sólidos (ARORA et al., 2017).

Destarte, a economia circular (EC) e a mineração urbana de resíduos eletroeletrônicos passam a ser uma abordagem inovadora para reduzir o impacto ambiental da eliminação deste tipo de resíduo. A economia circular pode contribuir para a transformação de resíduos em insumos produtivos, podendo possibilitar a reinserção destes resíduos dentro de novas cadeias produtivas, verificando as possíveis mitigações de impactos negativos que esses resíduos trazem ao meio ambiente e a saúde humana em decorrência da inadequada destinação (WEETMAN, 2019).

Verifica-se, portanto, a inevitabilidade da transição de uma economia que apresenta um modelo tradicional (linear) seguindo um determinado padrão “*produzir – usar - descartar*”, que se baseia no uso de fontes não renováveis e finitas, com descarte de forma inapropriada para uma economia circular, que por sua vez pressupõe sistemas regenerativos, restaurativos e circulares (EMF, 2013) (Figura 1).

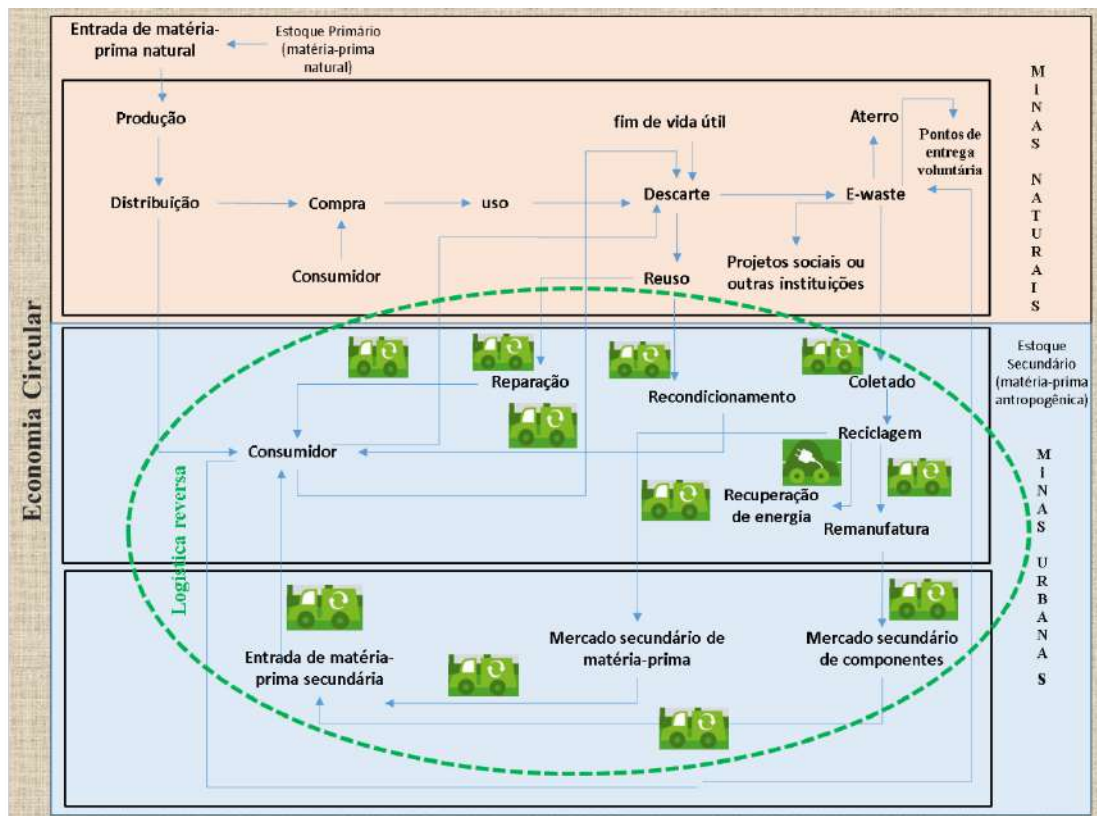


Figura 1: Esquema simplificado do processo linear e do processo circular

Fonte: Elaborado pelas autoras, 2023.

Alguns países desenvolveram legislações e normas específicas para o gerenciamento de resíduos, dentre os quais se destacam: o Brasil, com a Lei nº 12.305 de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) define, em seu artigo 7º, a ordem de prioridade na gestão dos resíduos no país da seguinte forma: não geração, redução, reaproveitamento, reciclagem e tratamento de resíduos, bem como a sua disposição (BRASIL, 2010).

Sendo assim, que a exploração de matérias-primas secundárias requer o estabelecimento de Leis, Normas e Decretos específicos para a gestão do REEE na cadeia produtiva, possibilitando a formação de novos negócios e incorporando os princípios da economia circular e incluindo atividades de mineração urbana, motivando um amplo esforço envolvendo cooperação de diversos setores, em nível macro (cidades e países, envolvendo políticas nacional, regional e municipal) e micro (organizações, consumidores, produtos) (GUARNIERI, 2020).

2. Objetivo

O objetivo do presente artigo é mostrar a importância da mineração urbana para a gestão adequada dos resíduos eletroeletrônicos (REEE), sob a ótica da EC, por meio de uma abordagem orientada pelo uso de um modelo estruturado e causal de dinâmica de sistemas, apresentando uma possível solução para a circularidade dos resíduos eletroeletrônicos, coordenando sistemas de produção e consumo em circuitos fechados.

3. Metodologia

Este estudo consiste em abordagem exploratória e descritiva com proposição de um diagrama conceitual, propondo uma estruturação da mineração urbana de REEE, por meio de um modelo integrativo baseado nos princípios da economia circular. Deste modo, torna-se possível o estabelecimento de novos mercados, por meio da sinergia entre as indústrias (recicladoras e produtoras) e do compartilhamento dos produtos/resíduos, realizando um intercâmbio de materiais secundários para serem usados como insumos produtivos, estruturando um ciclo fechado de produção, considerando modelos de negócios e estruturas regulatórias, obtendo uma visão sistêmica dos fatores que interferem (positiva e negativamente) a cadeia de gestão integrada dos REEE.

Como proposta metodológica foi utilizado o modelo conceitual como suporte para a dinâmica de sistemas (DS) para a identificação dos fatores que exercem influência sobre a gestão de resíduos eletroeletrônicos. Para isto, foi necessário estabelecer os seguintes passos:

- Estudo exploratório e descritivo, elaborado a partir de informações relevantes sobre o estudo;
- Construção de um modelo de loop causal (ciclo fechado), seguindo os princípios da EC para maximizar a circularidade dos materiais e que represente a situação a ser estudada, utilizando o *software* Vensim PLE.

O modelo conceitual de DS estabelece uma ligação entre as variáveis que serão analisadas e qualquer alteração em uma dessas variáveis afeta uma ou mais variáveis, através de seus fluxos de forma dinâmica. Dentro do DS, existem processos de feedback, onde cada ação produz uma reação no sistema, alterando o estado deste sistema (STERMAN et al., 2015).

A modelagem por meio da dinâmica de sistemas é uma ferramenta capaz de compreender as interações complexas dentro de uma economia circular, possibilitando simular diferentes cenários e prever os impactos de diversas intervenções. Para o desenvolvimento da elaboração do modelo causal é necessário definir algumas etapas, como: a identificação dos agentes, a estruturação das relações entre os agentes, identificação dos fatores que influenciam o sistema e a coleta de dados. Ao modelar os fluxos de materiais e recursos, podemos identificar potenciais ineficiências e conceber sistemas circulares mais eficazes.

DS permite analisar cadeias de eventos circulares (loops) por meio de diferentes tipos de diagramas e a partir dele é possível expressar graficamente um sistema, por meio do uso de *software*, possibilitando a visualização do comportamento e dinâmica das relações de um sistema e suas variáveis. Pensar na cadeia de resíduos eletroeletrônicos trata-se de um novo modelo de sistema que se retroalimenta em uma economia circular, contribuindo para ações que tornem a gestão deste tipo de resíduo mais eficientes. Portanto, para lidar com todas as etapas que constituem a cadeia de resíduos eletroeletrônicos, torna-se necessário um modelo que compreenda toda a sua dinâmica e que auxilie na tomada de decisão. Assim, a escolha da dinâmica de sistemas como parte da metodologia deste estudo se deu pela possibilidade de analisar a dinâmica de funcionamento dos elos que envolvem esta cadeia por meio de análises qualitativas (através do diagrama de causa e efeito) sob a ótica dos princípios da economia circular. Vale ressaltar que a metodologia de dinâmica de sistemas permite a

simulação e criação de cenários que possibilitam a prospecção e antecipação de futuros desejados. Esses diagramas circulares de loop de causa e efeito (retroalimentação) permitem analisar as relações entre as variáveis de um sistema enquanto os modelos de estoque e fluxo representam, quantitativamente, a relação de causa e efeito (FREITAS et al., 2022).

4. Resultados e Discussão

A inserção de matérias-primas secundárias, como solução alternativa para a os resíduos eletroeletrônicos, pode ser parte importante da futura conjuntura do desenvolvimento sustentável em âmbito nacional, uma vez que com os dados dos fatores estudados, foi possível verificar que a econômica circular pode apresentar benefícios ambientais imensuráveis, visto que pode colaborar para a gestão adequada dos resíduos eletroeletrônicos e minimizar os impactos ambientais causados pelo descarte incorreto.

Assim como a economia circular, a mineração urbana, sendo uma ferramenta da EC, também se baseia nos princípios de eliminar resíduos e poluição, manter produtos e materiais em uso e regenerar sistemas naturais. Assim, as cadeias de valor circulares envolvem um ciclo contínuo de produção, consumo e descarte, com resíduos sendo reutilizados como insumos para novos produtos (WEETMAN, 2019).

Em relação ao modelo desenvolvido e as variáveis apresentadas, estas proporcionam diversas interpretações, contudo, para análise foram apresentadas no modelo de loop causal, as variáveis que apresentam maior relevância com o objetivo deste artigo (Figura 2).

No modelo proposto é possível identificar os fluxos e estoques relacionados à gestão dos REEE no Brasil. Tanto as alternativas de reuso, recondicionamento e reparo, quanto as soluções de reciclagem contribuem para a redução da pressão pela extração de recursos naturais. Em algumas alternativas se prioriza o aumento da vida útil, enquanto a reciclagem busca a recuperação de materiais secundários, mitigando o impacto de potenciais materiais perigosos.

Os REEE possuem tanto materiais valiosos como ouro, prata, paládio e platina, como também substâncias perigosos como cromo, chumbo, mercúrio e cádmio.

Os processos representados no diagrama causal representam um ponto importante no embasamento para a proposta de gestão dos resíduos eletroeletrônicos, possibilitando uma visão sistêmica de todo o processo, trazendo compreensão sobre todos os elos envolvidos na cadeia de gestão dos resíduos eletroeletrônicos.

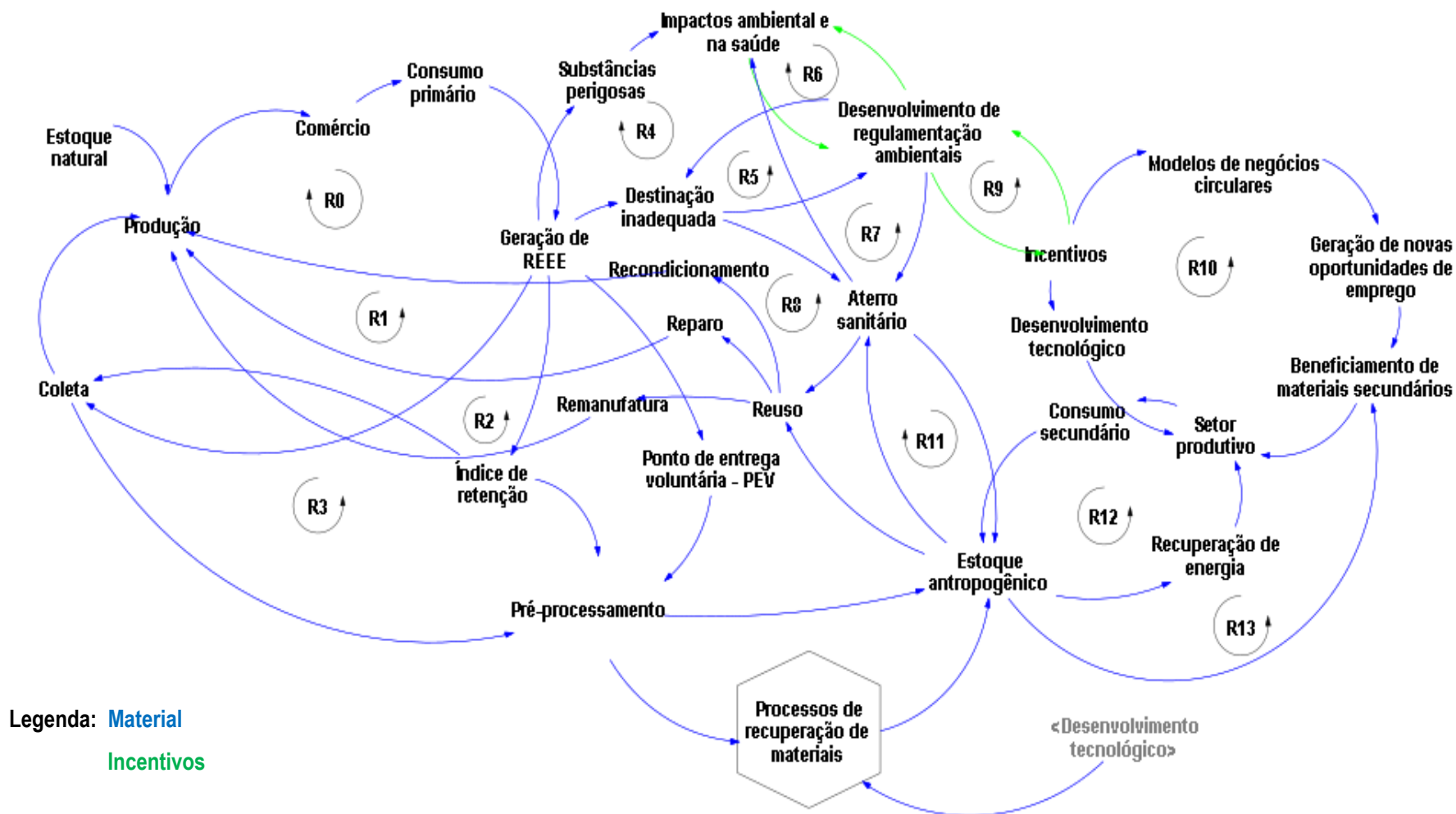


Figura 3. Diagrama de loop conceitual e causal dos fatores que exercem influência sobre a gestão de REEE.

Fonte: Elaborado pelas autoras, 2023.

É possível perceber que a variável “desenvolvimento tecnológico” é uma variável de sombra, referindo-se a outra variável definida em outro lugar, no intuito de reduzir a confusão e aumentar a clareza. O modelo desenvolvido consolidou aspectos relacionados ao uso de materiais secundários como instituição produtiva, estruturando um ciclo fechado e evidenciando a integração dos agentes e da cadeia de valor por meio da dinâmica de sistemas (FREITAS *et al.*, 2022).

5. Conclusão

A mineração urbana é capaz de reduzir a dependência existente da extração de matérias-primas naturais e auxiliar a economia circular na gestão dos resíduos gerados no fim dos processos produtivos e os em posse do consumidor. Portanto, a MU pode ser uma fonte potencial para a recuperação de materiais valiosos e perigosos, que podem ser prospectados para obtenção, revalorização e reintrodução de matérias-primas secundárias a partir do REEE. Contudo, para que a mineração urbana seja considerada viável, devem existir informações significativa, tais como: localização, tamanho, concentração de materiais e recursos a serem prospectados. É importante ressaltar que a metodologia utilizada contribuiu para identificar potenciais sinergias entre recicladoras e produtoras, estimulando uma integração entre os elos da cadeia de REEE, associado a novas estratégias para estimular o uso de insumos residuais.

6. Agradecimentos

Ao grupo R3minare pelo companheirismo e apoio em todos os momentos. Ao CNPq, pelo apoio financeiro em forma de concessão de bolsa (301999/2023-6) e ao CETEM pelo apoio tecnológico.

7. Referências Bibliográficas

BRASIL, **Lei nº 12.305 de 02 de agosto de 2010**. Política Nacional de Resíduos Sólidos. 2010 b.

CUCCHIELLA, F. et al, **Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams**. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015.

EMF – Ellen MacArthur Foundation. **Towards the circular economy: Opportunities for the consumer goods sector**. Ellen MacArthur Foundation, 2013.

FREITAS, E.S.C; et al., **System dynamics applied to second generation biofuel in Brazil: A circular economy approach**. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2022.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS-ONU. **Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável**. Disponível em www.nacoesunidas.org. Acessado em novembro de 2023.

GUARNIERI, P. Transição de uma economia linear para uma economia circular: um caminho possível?. Disponível em: https://patriciaguarnieri.blogspot.com/2020/10/transicao-de-uma-economia-linear-para.html#google_vignette. Acesso em novembro de 2023.

STERMAN, J.D. et al., **System dynamics perspectives and modeling opportunities for research in operations management**. Journal of Operations Management, 2015.

WEETMAN, C. **Economia circular: conceitos e estratégias para fazer negócios de forma mais inteligente, sustentável e lucrativa**. São Paulo: 2019.

Estudos de flotação aniônica direta em amostra de minério de ferro

Direct flotation studies on iron ore sample

Ernande João Alvarenga dos Santos

Bolsista PCI, Técnico em Química

Elves Matiolo

Supervisor, Eng. Minas, D. Sc.

Resumo

Esse trabalho apresenta os resultados de ensaios de flotação aniônica direta de minério de ferro com uma amostra de uma mina no Quadrilátero Ferrífero. O coletor utilizado foi o ácido graxo saponificado com dosagens entre 242 g/t e 408g/t. Utilizando a célula mecânica como reator, circuito *rougher/cleaner*, com velocidade superficial de ar (Jg) de 1,2 cm/s, a partir de uma amostra analisando 49% de Fe e 29% de SiO₂, foi possível alcançar um concentrado com teor de Fe de 67,1% e 2,1% de SiO₂, porém a recuperação metalúrgica de Fe foi baixa, no valor de 19,4%.

Palavras-chave: flotação; ferro; minério.

Abstract

This paper presents the results of direct anionic flotation tests on iron ore with a sample from a mine in the Quadrilátero Ferrífero. The collector used was saponified fatty acid with dosages between 242g/t and 408g/t. Using the mechanical cell as a reactor, rougher circuit, with a superficial air velocity (Jg) of 1.2 cm/s, from a sample analysing 49% Fe and 29% SiO₂, it was possible to achieve a concentrate with an Fe content of 67.1% and 2.1% SiO₂, but with a low metallurgical recovery of 19.4%.

Keywords: flotation; iron; ore.

1. Introdução

O ferro é um dos elementos químicos mais abundantes na crosta terrestre. Na natureza, tal metal é comumente encontrado na forma de minerais, sendo a hematita (Fe_2O_3), a magnetita (Fe_3O_4) e a goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) os principais minerais portadores de ferro (HOFFBRAND, 2004)..

Para ser utilizado nas aplicações industriais, o minério de ferro deve ser enriquecido. Embora, a flotação catiônica reversa apresenta-se como a tecnologia mais amplamente empregada no Brasil devido ao desempenho metalúrgico, a flotação aniônica direta consiste numa alternativa para minérios que contêm baixo teor de ferro (LOPES, 2009; NASCIMENTO, 2010).

2. Objetivo

Este trabalho teve como objetivo geral avaliar a possibilidade de concentração de minerais portadores de ferro, empregando a flotação aniônica direta para produção de *pellet feed* com teor de Fe acima de 66%.

3. Materiais e Métodos

Foi recebida uma amostra que representa a alimentação da flotação de uma planta de processamento de minério de ferro, localizada no quadrilátero ferrífero, com uma massa de 200 kg base seca. Esta amostra passou pelas etapas de homogeneização, pilha cônica e pilha alongada a fim de retirar amostras representativas para a flotação. A caracterização física consistiu na distribuição granulométrica através do peneiramento a úmido, enquanto as amostras cabeça e dos fluxos resultantes dos ensaios de flotação foram caracterizados pela técnica de Fluorescência de Raios X (FRX). As substâncias químicas analisadas foram: Fe, SiO_2 , Al_2O_3 , Mn, P, CaO, MgO, TiO_2 e PPC.

Foram utilizadas as soluções de 20% de hidróxido de sódio para saponificação do ácido graxo com concentração de 6%. Os testes foram realizados em uma célula mecânica convencional da marca DENVER, modelo D12, equipada com inversor de frequência. A porcentagem de sólidos no condicionamento foi de 60% e depois a polpa foi diluída para 40% de sólidos na flotação. A vazão de ar em ambas as etapas, *rougher* e *cleaner*, apresentou valor de 9L/ min, já as rotações da etapa *rougher* variaram entre 1400 e 1780 rpm, enquanto na etapa *cleaner* foi de 1400 a 1690 rpm.

4. Resultados e Discussão

A técnica de FRX foi empregada tanto para caracterizar a composição química dos produtos da flotação, como da amostra cabeça, que apresentou teores de Fe, SiO_2 e Al_2O_3 de, respectivamente 46,0%, 28,5% e 0,8%. Além disso, de acordo com a distribuição granulométrica, a amostra apresentou P_{90} de 127 μm .

A Figura 1 apresenta a curva de teor *versus* recuperação de Fe dos ensaios de flotação realizados em escala de bancada, utilizando célula mecânica, circuito *rougher/cleaner*. O teor de Fe no concentrado variou de 61,6% a 67,1% para recuperações de Fe variando entre 19,4% a 62,9%. O teste com melhor desempenho metalúrgico foi obtido com dosagem de coletor de 264 g/t e atingiu teor de Fe de 67,1% com recuperação metalúrgica de 19,4%.

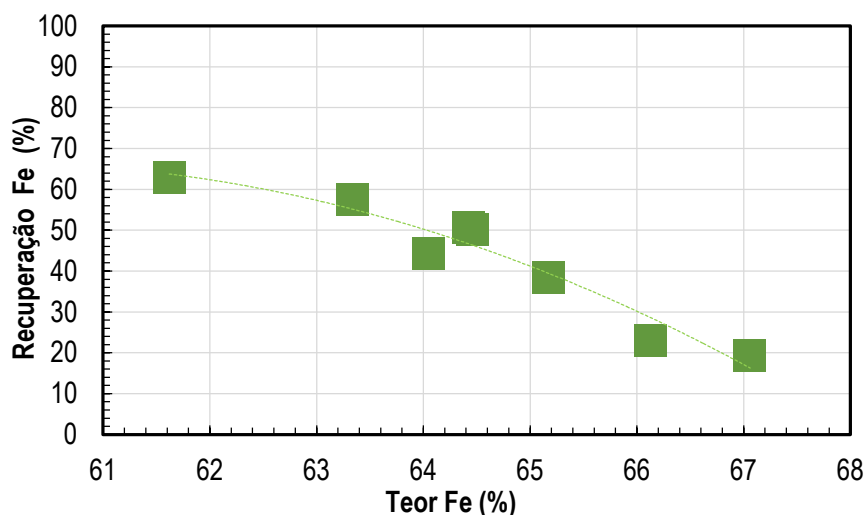


Figura 1. Curva de teor versus recuperação de Fe no concentrado final.

5. Conclusão

A amostra da alimentação da flotação apresentou como principais componentes químicos o Fe, SiO_2 e o Al_2O_3 com teores de 46,0%, 28,5% e 0,8%, respectivamente. Os resultados dos estudos de flotação onde foram avaliados os efeitos da variação da dosagem de coletor entre 242 g/t e 408 g/t indicaram que o teor de Fe no concentrado final variou de 61,6% a 67,1 % com recuperações entre 19,4 e 62,9%.

De acordo com os resultados, apenas os dois últimos ensaios atingiram a especificação requerida (teor de Fe acima de 66%), mas apresentaram baixas recuperações metalúrgicas. Sendo assim, a flotação catiônica reversa ainda se apresenta como uma melhor alternativa para a produção de *pellet feed*.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CETEM/MCTI pela estrutura e suporte para a execução deste estudo. Ao CNPq pelo suporte para execução deste estudo e pela bolsa concedida.

7. Referências Bibliográficas

HOFFBRAND, A.V., PETTIT, J.E., MOSS, P.A.H. **Fundamentos em hematologia**. Porto Alegre: Artmed, 2004.

LOPES, G.M. **Flotação Direta de Minério de Ferro**. Ouro Preto – MG. Escola de Minas da UFOP, 2009 (Dissertação, Mestrado, Tratamento de Minérios e Resíduos).

NASCIMENTO, D.R. **Flotação Aniônica de Minério de Ferro**. Ouro Preto – MG. Escola de Minas da UFOP, 2010 (Dissertação, Mestrado, Tratamento de Minérios).

Determinação de cloreto em amostras de solo por turbidimetria: Otimização da etapa de lixiviação assistida por ultrassom

Determination of chloride in soil samples by turbidimetry: optimization of the ultrasound-assisted leaching step

Fábio Silva da Costa

Bolsista PCI, Técnico em química

Arnaldo Alcover Neto

Supervisor, Químico, D.Sc.

Resumo

A determinação de cloreto em amostras de solo é imprescindível, principalmente para a agricultura. Dentre os métodos analíticos disponíveis, o método turbidimétrico com nitrato de prata consegue aliar a vantagem da simplicidade e baixo custo, com um limite de quantificação razoavelmente baixo (0,25 mg/L), adequado para a análise de solos. Portanto, o objetivo deste trabalho foi otimizar a etapa de lixiviação com água assistida por ultrassom, de um material de referência certificado de solo (MRC) para a posterior determinação de cloreto pelo método turbidimétrico. Um planejamento estatístico de experimentos do tipo Doehlert foi realizado para otimizar o tempo e a temperatura de lixiviação. Os resultados mostraram que o modelo construído foi adequado para prever a recuperação de cloreto ($R^2 > 0,983$) e que foi possível lixiviar 100% do cloreto presente na amostra quando a temperatura e o tempo de lixiviação eram iguais a 80°C e 30 ou 60 minutos, respectivamente.

Palavras-chave: solo; cloreto; turbidimetria; Doehlert; otimização.

Abstract

The determination of chloride in soil samples is essential, mainly to agriculture. Among the available analytical methods, the turbidimetric method with silver nitrate combines the advantage of simplicity and low cost, with a reasonable low quantification limit (0.25 mg/L), suitable for soil analysis. Therefore, the objective of this work was to optimize the ultrasound-assisted water-leaching step of a certified soil reference material (CRM) for subsequent chloride determination by the turbidimetric method. A Doehlert statistical design was performed to optimize the leaching time and temperature. The results showed that the built model was adequate to predict the chloride recovery ($R^2 > 0.983$) and that it was possible to reach 100% of the chloride recovery when the temperature and the leaching time were equal to 80°C and 30 or 60 minutes, respectively.

Keywords: soil; chloride; turbidimetry; Doehlert; optimization.

1. Introdução

Dentre os métodos analíticos disponíveis para a determinação de baixos teores de cloreto, a cromatografia de íons (CI) possui a vantagem de ser um método com baixo limite de detecção e quantificação, mas torna-se antieconômico devido ao elevado custo de manutenção do equipamento analítico. Por outro lado, a potenciometria de eletrodo íon seletivo é uma técnica barata e simples, apesar de possuir elevado limite de quantificação (5 mg/L), o que a torna inadequada para muitas análises de solo. Finalmente, o método turbidimétrico com nitrato de prata consegue aliar a vantagem da simplicidade e baixo custo, com a de um limite de quantificação razoável (0,25 mg/L), adequado para a análise de solos.

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi desenvolver a etapa de lixiviação com água, assistida por ultrassom, de um material de referência certificado de solo (MRC) para a posterior análise de cloreto pelo método turbidimétrico. Um planejamento estatístico Doehlert foi realizado para otimizar o tempo e a temperatura de lixiviação.

3. Material e Métodos

Para este trabalho, utilizou-se o material de referência certificado de solo SO-2, produzido pelo CANMET. Para as lixiviações, exatamente 0,5000 g do MRC foi medido em frasco de vidro, onde foram adicionados 30 mL de água deionizada. O frasco foi fechado com tampa e a mistura foi aquecida e sonicada a uma determinada temperatura (40, 50, 60, 70 ou 80°C) e tempo (30, 45 ou 60 min). Ao término da lixiviação, a mistura foi transferida para tubo de polipropileno de 50 mL, centrifugada a 4500 rpm por 15 min e finalmente filtrada em filtro de 0,45 µm de porosidade. Esta solução filtrada foi utilizada para a determinação de cloreto por turbidimetria.

4. Resultados e Discussão

Tabela 1. Resultados e condições experimentais dos 9 experimentos realizados para o planejamento Doehlert.

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Rec de cloreto (%)
1	80	45	92,9
2	40	45	56,2
3	70	60	85,5
4	50	60	67,2
5	70	30	89,2
6	50	30	81,9
7	60	45	63,6

Rec = recuperação de cloreto

Os resultados exibidos na Tabela 1 indicaram que as recuperações de cloreto variaram entre um mínimo de 56,2% (experimento 2) até um máximo de 92,9% (experimento 1). Recuperações satisfatórias (acima de 85%) foram obtidas sempre que a temperatura de lixiviação era superior a 70°C, independentemente do tempo de lixiviação empregado (experimentos 1, 3 e 5). Estes resultados sugeriram que a temperatura de lixiviação desempenhou um papel importante na recuperação de cloreto e que o tempo não foi um fator tão significativo. Comportamento semelhante foi observado quando os experimentos cuja recuperação de cloreto estava abaixo de 85% foram avaliados. A modelagem dos dados experimentais apresentou coeficiente de determinação satisfatório e igual a 0,983, sugerindo que o modelo foi adequado para prever a resposta. A superfície de resposta confirmou que para um tempo fixo de lixiviação, o aumento da temperatura provocou um aumento considerável na recuperação de cloreto. Observou-se também que para uma dada temperatura de lixiviação fixa, as maiores recuperações ocorreram para os menores ou maiores tempos (30 ou 60 minutos). A partir destes resultados, pode-se propor que o procedimento de lixiviação para determinação de cloreto seja realizado a 80°C por um período de 30 ou 60 minutos. Em ambas as situações, a recuperação de cloreto estimada pelo modelo foi de 100%.

5. Conclusão

Um método de lixiviação assistida por ultrassom para a determinação de cloreto por turbidimetria em amostra de solo foi desenvolvido e otimizado. O método proposto mostrou-se exato, possibilitando recuperações de 100% em várias condições experimentais. A modelagem dos dados através do planejamento Doehlert indicou que o modelo foi adequado para prever a resposta ($R^2=0,983$) e que foi possível atingir recuperações de cloreto iguais a 100%, quando a temperatura de lixiviação era de 80°C e o tempo igual a 30 ou 60 minutos.

6. Agradecimentos

Ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão da bolsa PCI

7. Referências Bibliográficas

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.

MENDES, A.M.S. **Introdução a fertilizade do solo** – Curso de manejo e conservação do solo e da água, superintendência Federal de agricultura, pecuária e abastecimento do Estado da Bahia – SFA – 2007. Embrapa Semi-Árido.

Avaliação da recirculação da água de processo e potencial redução de coletor catiônico na flotação reversa de minério de ferro

Assessment of Process Water Recirculation and Potential Reduction of Cationic Collector in Reverse Flotation of Iron Ore

Filipe Vasconcelos de Oliveira
Bolsista PCI, Químico, UNIGRANRIO

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

Resumo

A água reciclada proveniente das bacias de rejeitos, dos espessadores, das operações de filtração empregadas nas usinas de concentração, pode reduzir de forma significativa, a necessidade de água nova ou a adição de reagentes nos processos de flotação. Neste trabalho foi realizada a avaliação do potencial de recirculação da água visando reduzir o consumo de coletor catiônico na flotação, identificando a influência do acúmulo de amina e dos íons dissociados em solução na recuperação metalúrgica e no teor no concentrado de minério de ferro. Ao longo dos ciclos foi observado um ganho percentual de recuperação de Fe na hematita, partindo de 76,06% no primeiro ciclo, chegando a 87,00% no sexto ciclo. O teor de SiO₂, por sua vez, apresentou variações ao longo dos ciclos, atingindo uma concentração mais elevada no quinto ciclo (7,50%) e um valor médio de 3,98% ao final dos 6 ciclos. O monitoramento da concentração de amina residual indicou que ocorreu um acúmulo ao longo dos ciclos de flotação, podendo ser reaproveitada nos ciclos subsequentes. Esse resultado nos direciona a uma redução potencial no consumo do coletor, gerando uma economia no processo, sem prejudicar sua eficiência.

Palavras-chave: coletor catiônico; flotação reversa; reúso de água de processo.

Abstract

The recycled water from tailings ponds, thickeners, and filtration operations used in concentration plants can significantly reduce the need for fresh water or the addition of reagents in flotation processes. In this study, the potential for water recirculation was evaluated to decrease the consumption of cationic collector in flotation, identifying the influence of amine accumulation and dissociated ions in solution on metallurgical recovery and iron ore concentrate grade. Over the cycles, a percentage gain in Fe recovery in hematite was observed, starting from 76,06% in the first cycle and reaching 87,00% in the sixth cycle. The SiO₂ content, on the other hand, varied over the cycles, reaching a higher concentration in the fifth cycle (7,50%) and an average value of 3,98% at the end of the 6 cycles. Monitoring of residual amine concentration indicated an accumulation over the flotation cycles, suggesting potential reuse in subsequent cycles. This result points to a potential reduction in collector consumption, leading to process cost savings without compromising efficiency.

Keywords: cationic collector; reverse flotation; reuse of process water.

1. Introdução

A água doce, um recurso inestimável, é finita e possui grande valor econômico. Na América Latina, o estresse hídrico gera conflitos devido à competição por recursos limitados, agravados por regulação deficiente e falta de investimento. Apesar disso, muitas empresas e indústrias têm estudado seus processos focando cada vez mais na sustentabilidade.

Nesse sentido, algumas mineradoras, por exemplo, já estudam recuperar e reutilizar as águas oriundas dos seus processos para minimizar os custos operacionais e diminuir a quantidade de rejeitos descartados no meio ambiente. A água reciclada proveniente das bacias de rejeitos, dos espessadores, das operações de filtração empregadas nas usinas de concentração, pode reduzir de forma significativa, a necessidade de água nova nos processos de flotação (LUZ; SAMPAIO; FRANÇA, 2010).

O método de flotação catiônica reversa é um processo de beneficiamento de minério de ferro altamente eficiente no mercado brasileiro (LIANG; ZHAO; LIU; DU et al., 2021). Nesse método, a eteramina parcialmente neutralizada é comumente usada como coletora de quartzo, enquanto o amido atua como depressor dos óxidos/hidróxidos de ferro. Após o processo de flotação, a água resultante pode conter resíduos do coletor, do depressor e ainda íons dissociados na fase aquosa da flotação.

De acordo com Batisteli e Peres (2008), no circuito de flotação industrial da Samarco, a maior parte da amina adicionada é descartada em rejeitos, absorvida pelas partículas de quartzo ou permanece na fase aquosa na forma iônica/molecular. Em experimentos de flotação em escala de bancada realizados pelos autores, com a amina residual da água do circuito industrial, como única fonte de coletor, demonstrou que os concentrados finais de minério de ferro continham teores de sílica inversamente proporcionais à quantidade de amina presente no circuito. Os pesquisadores então concluíram que a amina residual na polpa do rejeito pode ser reutilizada, desde que sua viabilidade seja avaliada com base na concentração residual de amina e na qualidade da água.

Entretanto, há a presença dos cátions polivalentes (Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+}) que agem como depressoress sobre a flotação do quartzo, que está relacionado à atração eletrostática destes pelos sítios negativos presentes na superfície desse mineral, impedindo a adsorção da amina pela competição entre as espécies catiônicas provenientes da hidrólise dos íons positivos polivalentes e da amina protonada pela superfície do quartzo, além da formação de ligações de hidrogênio entre os grupos NH_2 com SiOH na superfície do quartzo, e precipitação do reagente na interface sólido/líquido (CRUZ; GONÇALVES; LELIS; LIMA, 2021).

Neste trabalho foi feita a avaliação do potencial de recirculação da água visando reduzir o consumo de coletor catiônico na flotação, identificando a influência do acúmulo de amina e dos íons dissociados em solução na recuperação metalúrgica e no teor no concentrado de minério de ferro.

2. Objetivos

Investigar a potencial recirculação das águas geradas dos processos de flotação reversa de ferro visando à redução do consumo de coletor catiônico e o efeito dos íons deletérios ao processo.

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais e métodos

A amostra de minério de ferro utilizada neste estudo, proveniente do circuito industrial da mina de Conceição I, pertencente ao Complexo de Itabira, MG, foi coletada no underflow dos ciclones da unidade de deslamagem. Uma blendagem foi realizada para a seguinte composição: 75% da massa proveniente do fluxo do primeiro ciclone (UF1-CE-I) e; 25% do segundo, denominado UF2-CE-I. A composição mineralógica quantitativa da amostra de minério de ferro deslamada foi obtida a partir dos resultados de Difractometria de Raios-X e dos cálculos de quantificação de fases obtidos pelo método de Rietveld. A amostra global consiste em composição mineralógica da amostra que apresenta 53,9% de hematita, 38,1% de quartzo, 2,4% de talco, 2,4% de pirolusita e 2,9% de ankerita e 0,3% de chamosita (em teores de óxido 32,1% de SiO₂, 66,2% de Fe₂O₃, 0,35% de CaO, 0,37% de Al₂O₃, 0,28% de MgO, 0,13% de MnO e 0,54% de PPC).

3.2. Reagentes e preparação das soluções

Para realização dos ciclos de flotação, foram utilizados o coletor acetato de eteramina comercial (Flotigam 7100) na concentração de 1% (m/v), o amido comercial (Flokitt 335) gelatinizado a 2% (m/v) (hidrolisado pelo uso de uma solução de 10% (m/v) de hidróxido de sódio na proporção 1:4 (m/v)), além dos reagentes hidróxido de sódio e ácido acético a 1% (m/v), ambos de grau analítico, como reguladores de pH.

Para a determinação da concentração de amina em soluções aquosas, foram utilizados reagentes de grau analítico: corante de verde bromocresol; biftalato de potássio; clorofórmio e; além de soluções de hidróxido de sódio.

A solução do eluente catiônico (ácido dipinólico PA - C₇H₅NO₄, ácido nítrico PA - HNO₃) foi preparada para a determinação de cátions, pela técnica de cromatografia de íons.

3.3. Ensaios de flotação em bancada utilizando a água do reciclo e completando a concentração da amina para 120 g/t (make-up).

Os ensaios foram realizados em célula de flotação Denver, modelo D12, com controle de vazão de ar, em cuba de aço inox de 3,0 L. Nesta etapa do estudo, foi avaliado o reúso da água contendo amina residual na recuperação de ferro e remoção de sílica. O primeiro ciclo da flotação foi realizado com água destilada e 2,0 kg de minério de ferro. Após a formação da polpa com 900 mL de água (70% m/m), procedeu-se a adição de 35 mL da solução de amido gelatinizado (dosagem 350 g t⁻¹), condicionando-o por 6 minutos. O pH foi então ajustado para 9,8 e 24 mL do coletor foram adicionados para uma dosagem de amina correspondente a 120 g t⁻¹. Após 1 minuto de condicionamento, 700 mL de água destilada foram adicionados (55% m/m), completando-se o volume total da cuba. Imediatamente, a célula de flotação foi aerada a uma vazão de 3 mL min⁻¹. O tempo de flotação da etapa rougher foi de 2 minutos e após este tempo, foi iniciada a etapa de flotação cleaner, na mesma célula de flotação, até a completa exaustão da espuma (entre 4 e 6 minutos).

Os rejeitos e o concentrado foram filtrados em um sistema de filtração a vácuo composto por funil de Büchner, kitassato e papel de filtro qualitativo da marca Unifil. O material sólido retido em cada filtração foi identificado e levado para a secagem em estufa a 105 °C por 12 h. Após a secagem, os produtos obtidos foram pesados, para o cálculo da recuperação mássica, e alíquotas de 5 g dessas amostras foram separadas para a análise química por FRX, a fim de determinar os teores e permitir o cálculo das recuperações metalúrgicas. Este primeiro ciclo serviu como base de comparação para os ciclos que se sucederam reutilizando todo o volume de água coletado, proveniente do ciclo anterior, simulando uma recirculação considerando o teor de amina residual, ajustando a concentração de amina na polpa até completar a dosagem adotada de 120 g/t.

3.4. Determinação colorimétrica da concentração de amina em água de processo

A concentração de amina na água de recirculação foi determinada por meio de uma adaptação da metodologia descrita por Monte (1990) e Araújo et al.(2009). A formação de um composto amarelado resultante da interação entre o corante verde de bromocresol e a eteramina, seguida de extração desse composto para a fase orgânica usando clorofórmio, permite estabelecer uma relação entre coloração amarelada do composto e à quantidade de amina presente.

O indicador foi preparado dissolvendo 200 mg do reagente verde de bromocresol em 50 mL de biftalato de potássio ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) e 22,5 mL de hidróxido de sódio ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$), resultando em uma solução tampão com pH 5 avolumada para 200 mL com água deionizada. Para a curva de calibração, foi preparada uma solução estoque de Flotigam 7100, com concentração de 100 mg L^{-1} , utilizada para criar padrões de eteramina na faixa de 4 a 50 mg.L^{-1} . Cada padrão foi diluído a 10 mL com água deionizada e, em seguida, transferido para um funil de separação de 60 mL, ao qual foram adicionados 1 mL de solução tampão de verde de bromocresol e 5 mL de clorofórmio. Após agitação vigorosa por 30 segundos, uma solução amarela estável se formou na fase orgânica. As fases foram separadas por decantação durante 15 minutos. A fase orgânica foi coletada, e as medidas de absorvância foram realizadas em um espectrofotômetro AJX-1000 da marca AJ Micronal, com um comprimento de onda de absorvância máxima de 418 nm após uma varredura no equipamento de 320 a 600 nm.

3.5. Determinação de Cátions na água de reuso

Para determinação dos Cátions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) foi utilizado um cromatógrafo de íons com detector de condutividade modelo 930 Compact IC Flex da Metrohm. As colunas utilizadas para determinação do cátion foram a Metrosep C6. Foram preparadas soluções do eluente catiônico contendo $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$ e de $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$ de HNO_3 (PA). As curvas de calibração foram preparadas a partir de soluções padrões multi-cátions com concentrações de 1000 mg L^{-1} do fabricante SpecSol. Uma alíquota de 15 mL de cada água de reuso, proveniente de cada etapa (rejeito rougher, rejeito cleaner, concentrado cleaner e mistura) foram previamente filtradas em filtros de seringa Chromafil Xtra com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$ e diâmetro de 25 mm, sendo posteriormente levadas para a leitura no cromatógrafo.

4. Resultados e Discussão

4.1. Teores e recuperações de Fe e SiO₂ no concentrado

Ao longo dos ciclos foi observado um ganho percentual de recuperação de Fe na hematita, partindo de 76,06% no primeiro ciclo, chegando a 87% no sexto ciclo, como apresentado na Tabela 1. O teor de SiO₂, por sua vez, apresentou variações ao longo dos ciclos, atingindo uma concentração mais elevada no quarto ciclo (7,5%) e um valor médio de 3,98% ao final dos 6 ciclos.

Tabela 1. Recuperação e Teor de Fe e SiO₂ nos ciclos de flotação.

Ciclos	Fe (%)		SiO ₂ (%)	
	Teor	Recuperação	Teor	Recuperação
1	67,76	76,06	1,60	2,59
2	67,83	76,16	1,50	2,43
3	68,32	82,86	0,94	1,64
4	67,97	83,55	1,30	2,3
5	66,01	85,83	4,00	7,5
6	66,08	87,00	3,90	7,41
Média	67,33	81,91	2,21	3,98

4.2. Concentração de amina nas águas de processo

Ao longo dos ciclos de flotação, foi feito um acompanhamento da concentração de amina residual presente na água recirculada. Na Figura 1, temos a relação entre o que é consumido da amina, e a que permanece na fase aquosa, após cada ciclo de flotação. Após 6 ciclos, atingimos um valor de concentração residual de 40%.

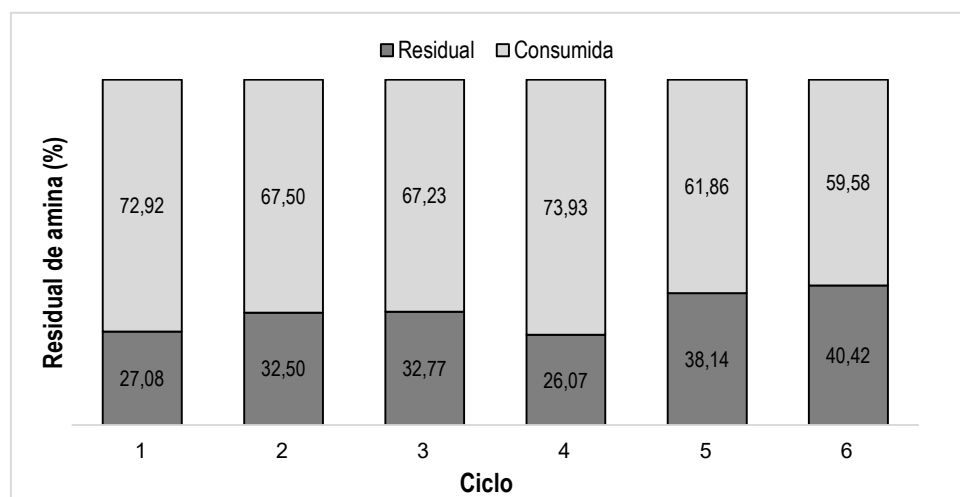


Figura 1. Recuperação de amina residual e consumida em função dos ciclos de recirculação de água.

4.3. Íons dissolvidos, pH e condutividade

Visando compreender os efeitos da recirculação da água no processo de flotação do minério de ferro, alguns marcadores foram analisados ao longo dos ciclos; sendo eles, pH, condutividade e os íons dissolvidos. Dentre os íons quantificados, estão o Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ (Tabela 2). Embora tenha sido constatado um acúmulo expressivo de Na⁺, não foi observado nenhum efeito negativo na recuperação e teor de Ferro no concentrado. Já as concentrações de Ca²⁺ e Mg²⁺ estiveram abaixo de 8 mg/L e 3 mg/L, respectivamente. Esses resultados corroboram com o estudo realizado por Tang e Wen (2019) no qual descrevem uma baixa influência desses íons Na⁺ e K⁺ na flotação. Em contrapartida, os mesmos autores relatam que o íon Ca²⁺ e Mg²⁺ possui influência significativa para a flotação de minério de ferro em altas concentrações (≥ 200 mg/L), superiores aos valores obtidos como pode ser observado na Tabela 2.

Tabela 2. Concentração de íons Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ em função dos ciclos de recirculação de água.

Elementos (mg.L ⁻¹)	Ciclos					
	1	2	3	4	5	6
Na ⁺	51,47	83,60	117,60	120,89	156,44	175,79
K ⁺	2,21	3,00	6,17	10,04	16,82	15,46
Ca ²⁺	2,24	6,16	6,33	7,70	7,96	7,42
Mg ²⁺	0,74	1,98	2,05	2,56	2,54	2,20

Na Figura 2, estão apresentados os valores de pH e condutividade da água após cada ciclo de flotação. Constatou-se que existe uma tendência de aumento de ambos dentro dos ciclos analisados. Embora a quantidade de íons presentes na água não tenha afetado diretamente os teores e recuperações de Fe, a elevada concentração, principalmente Na⁺ e K⁺, contribuíram para esse aumento considerável da condutividade. Isso porque as concentrações dos íons presentes no meio afetam diretamente sua força iônica e conseqüentemente a condutividade. Contudo, o pH, mantido em torno de 9,8 durante o procedimento de flotação para a introdução do coletor catiônico, revelou, após os ciclos, níveis próximos à neutralidade (pH 6,8 – 7,6). Isso sugere que os íons hidroxila (OH⁻) presentes na fase aquosa da flotação interagem durante o processo de flotação, para a formação de hidróxidos metálicos, como relatado por Tang e Wen (2019), que precipitam e impedem parcialmente a interação entre o coletor de amina e as superfícies minerais.

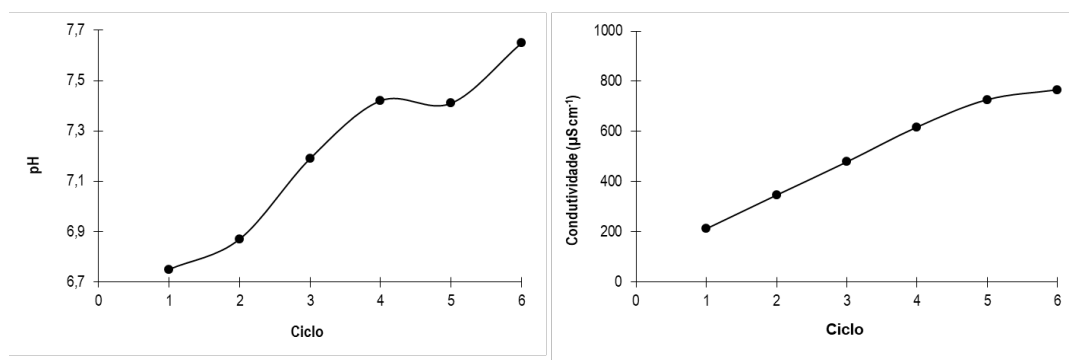


Figura 2. Gráficos de pH e Condutividade em função dos ciclos de recirculação de água.

5. Conclusão

No presente estudo, a partir dos resultados obtidos, a recirculação da água de processo se mostrou possível e eficiente, não apresentando um impacto negativo na recuperação metalúrgica e no teor dos concentrados de minério de ferro obtido. O monitoramento de amina residual indicou que ocorre um acúmulo ao longo dos ciclos de flotação, podendo ser reaproveitada nos ciclos subsequentes de flotação. Esse resultado nos direciona a uma redução potencial no consumo do coletor, gerando uma economia no processo, sem prejudicar sua eficiência.

6. Agradecimentos

Quero estender meus agradecimentos ao MCTIC, ao CNPq pela concessão da bolsa, à Vale pela disponibilização de recursos, à pesquisadora Marisa Monte pela supervisão no projeto, aos companheiros de trabalho Cristiani Hertel, Maira Nogueira e Leonardo Bastos e, ao CETEM pela infraestrutura para a realização do projeto.

7. Referências Bibliográficas

ARAUJO, D.; YOSHIDA, M.; CARVALHO, C. Colorimetric determination of ether amine greases utilized in the flotation of iron ore. **Journal of Analytical Chemistry**, 64, p. 390-392, 2009.

BATISTELI, G.M.; PERES, A.E. Residual amine in iron ore flotation. **Minerals Engineering**, 21, n. 12-14, p. 873-876, 2008.

CRUZ, D.G.D.; GONÇALVES, P.S. M.; LELIS, D.F.; LIMA, R.M.F. Efeito dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} na flotação catiônica reversa de minério de ferro itabirítico. 2021.

LIANG, G.; ZHAO, Q.; LIU, B.; DU, Z. et al. Treatment and reuse of process water with high suspended solids in low-grade iron ore dressing. **Journal of Cleaner Production**, 278, p. 123493, 2021.

LUZ, A.B.D.; SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.A. Tratamento de minérios. CETEM/MCT 2010.

MONTE, M.B.D.M. **Interação de aminas e álcoois de cadeia longa na flotação de sais de potássio**. Orientador: OLIVEIRA, J.F.D. 1990. 83 f. (Mestre) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

TANG, M.; WEN, S. Effects of cations/anions in recycled tailing water on cationic reverse flotation of iron oxides. **Minerals**, 9, n. 3, p. 161, 2019.

Estudo cinético da lixiviação ácida sob alta pressão de minérios limoníticos

Kinetic study of high-pressure acid leaching of limonite ores

Flávio de Almeida Lemos

Bolsista PCI, Eng. Químico, D.Sc.

Marisa Nascimento

Supervisora, Eng. Químico, D.Sc.

Resumo

O processo de lixiviação ácida sob alta pressão para o processamento de minérios limoníticos apresenta elevadas taxas de recuperação de níquel e cobalto, juntamente com um baixo consumo específico de ácido sulfúrico, tempo de residência reduzido e geração de soluções com baixas concentrações de contaminantes quando comparada com a lixiviação atmosférica. Nas limonitas a maior parte do níquel está contida na goetita, enquanto o cobalto pode ser encontrado exclusivamente nos óxidos de manganês. Desta forma, as eficiências de extração de níquel e cobalto estão diretamente relacionadas às dissoluções tanto da goetita como da litioforita. Os dados obtidos no presente estudo indicaram que a dissolução da goetita segue uma cinética de segunda ordem. Após 180 minutos de lixiviação, mantendo a temperatura a 270°C e empregando solução de 0,66 M de H₂SO₄, foi possível dissolver 98,35% da goetita e 63,85% da litioforita. Além disso, os dados também demonstraram que o incremento do tempo de lixiviação resultou em uma maior seletividade do processo, com aumento das razões das concentrações [Ni]/[Fe] de 2,03 para 5,34 ao estender o tempo de residência de 30 para 180 minutos. Enquanto que para a razão [Co]/[Fe], ocorreu um aumento de 0,15 para 0,62 no mesmo intervalo de tempo.

Palavras-chave: níquel; cobalto; minério limonítico; lixiviação ácida sob alta pressão.

Abstract

He process of high-pressure acid leaching for the processing of limonite ores presents high nickel and cobalt recovery rates, along with low specific sulfuric acid consumption, reduced residence time, and the generation of solutions with low contaminant concentrations when compared to atmospheric leaching. In limonites, most of the nickel is contained in goethite, while cobalt can be found exclusively in manganese oxides. Therefore, the extraction efficiencies of nickel and cobalt are directly related to the dissolution of both goethite and lithiophorite. The data obtained in the present study indicated that the dissolution of goethite follows a second-order kinetics. After 180 minutes of leaching, maintaining the temperature at 270°C and using a 0.66 M H₂SO₄ solution, it was possible to dissolve 98.35% of goethite and 63.85% of lithiophorite. Furthermore, the data also showed that increasing the leaching time resulted in a higher process selectivity, with an increase in the [Ni]/[Fe] concentration ratios from 2.03 to 5.34 when extending the residence time from 30 to 180 minutes. As for the [Co]/[Fe] ratio, there was an increase from 0.15 to 0.62 in the same time interval..

Keywords: nickel; cobalt; limonite ore; high pressure acid leaching.

1. Introdução

O interesse no desenvolvimento de estudos para recuperação de níquel e cobalto a partir de minérios lateríticos decorre do fato deles representarem cerca de 75% das reservas conhecidas de níquel, somada à exaustão das reservas dos minérios sulfetados. Atualmente, existem quatro rotas industriais para o processamento de minérios lateríticos: duas rotas pirometalúrgicas adequadas para minérios garnierítico que visam produzir uma liga ferro/níquel ou matte, e duas rotas apropriadas para minérios limoníticos, uma rota piro/hidrometalúrgica que envolve a calcinação redutora seguida de lixiviação amoniacal (processo Caron) e a lixiviação ácida sob alta pressão (HPAL) (DAS et al, 2005; GOMES, 2010).

Por outro lado, os minérios lateríticos limoníticos se caracterizam por apresentarem teor de ferro superior a 40%, baixo teor de magnésio e presença de outros elementos, tais como alumínio, cromo, manganês e silício. Normalmente, nas limonitas a maior parte do níquel está associada à goetita, enquanto o cobalto costuma estar exclusivamente ligado a uma fase de óxidos de manganês (GEORGIU e PAPANGELAKIS, 2009). O elevado teor de ferro e a maior quantidade de cobalto presente nos minérios limoníticos, quando comparados com os minérios saprolíticos, tornam as limonitas menos atraentes para serem processadas por pirometalurgia. (BAHFIE, et al, 2022).

A lixiviação sulfúrica sob pressão, empregando faixa de temperatura entre 250°C e 280°C, e acidez livre de aproximadamente 20 a 30 g/L, é um dos métodos preferidos para a recuperação de níquel e cobalto a partir de minérios limoníticos. A dissolução da goetita libera íons férricos para a solução, os quais sofrem posteriormente hidrólise formando hematita, conforme descrito nas equações (1) e (2). Os íons de alumínio também sofrem hidrólise regenerando parte do H₂SO₄ consumido, como pode ser visto na equação (3). Desta forma, as lixívia produzidas nas lixiviações ácidas sob pressão apresentam concentrações de ferro e alumínio inferiores à lixiviação sulfúrica atmosférica, tornando os tratamentos subsequentes de purificação das soluções mais simplificados. (RUBISOV, et al., 2000).



2. Objetivos

Os objetivos do presente estudo foram avaliar a cinética de dissolução da goetita e da litioforita em amostras de minério limonítico proveniente da região Norte do Brasil empregando a lixiviação ácida sob alta pressão (HPAL) e estimar a seletividade Ni/Fe e Co/Fe em função do tempo de lixiviação.

3. Material e Métodos

Os testes de lixiviação ácida sob pressão foram realizados em uma autoclave de titânio, com capacidade de 600 mL, inserida em uma manta de aquecimento, sendo o controle de agitação e temperatura realizado por controlador Parr 4848.

As concentrações de Ni, Co, Fe e Mg das soluções de lixiviação e águas de lavagem foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica, enquanto o teor de metais na amostra inicial e nos resíduos de lixiviação foram analisados por fluorescência de raios X por dispersão de energia. A quantificação das fases minerais presentes na amostra inicial e nos resíduos de lixiviação foi realizada utilizando o método de Rietveld.

4. Resultados e Discussão

O desafio que foi estabelecido ao CETEM foi desenvolver uma rota de processo para produção de níquel e cobalto que possuam especificações que atendam as demandas das indústrias de baterias. Na Tabela 1 pode ser vista a composição química da amostra de minério limonítico proveniente da região Norte do Brasil que foi empregada nos testes de lixiviação sob pressão.

Tabela 1. Composição química do minério limonítico empregando fluorescência de raio X (FRX).

Amostra (%)	NiO	Fe ₂ O ₃	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO
Minério	1,5	76,3	0,27	5,4	7,1	0,20	0,55	1,5

No gráfico da Figura 1 podem ser vistas as variações das concentrações de Ni, Co, Fe e Mg em função do tempo de residência de lixiviação. Os dados obtidos indicaram que a maior quantidade do níquel foi extraído nos primeiros 30 minutos de lixiviação com dissolução de 91,26% da goetita. Por outro lado, a concentração de cobalto sofreu uma variação de apenas 0,02 g/L no período compreendido entre 30 e 60 minutos de lixiviação.

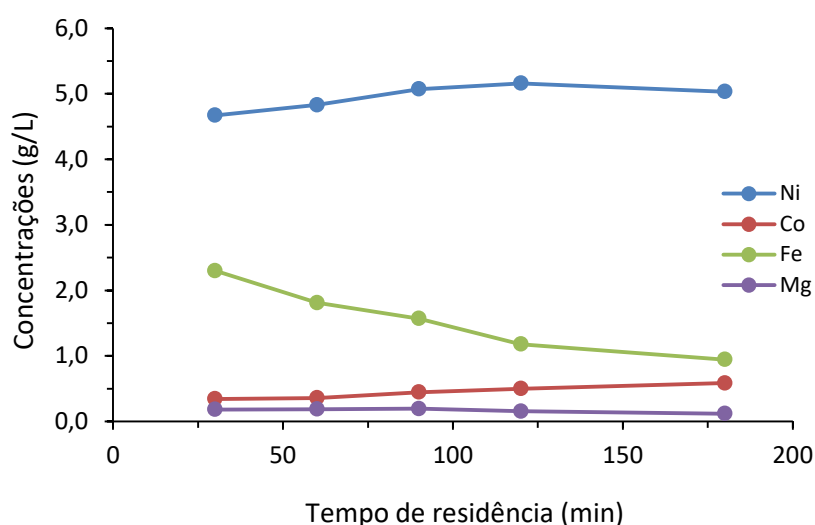


Figura 1. Variações das concentrações de Ni, Co, Fe e Mg nas soluções em função do tempo de lixiviação.

Neste intervalo de tempo o teor de litioforita nos resíduos de lixiviação permaneceram constante em 1,26%, o que representou uma dissolução de apenas 40,85%, valores que podem ser determinados a partir dos dados apresentados no gráfico da Figura 2.

Na Figura 1 pode ser visto que a concentração de ferro decaiu ao longo do tempo de lixiviação devido à hidrólise dos íons férricos e formação de hematita, conforme descrito na equação (1) mostrada acima. Por outro lado, a concentração de magnésio sofreu pequenas alterações que podem estar atribuídas mais a sensibilidade analítica da absorção atômica do que a variações ocorridas no processo de lixiviação.

Na Figura 2 são apresentadas os teores de goetita e litioforita em diferentes tempos de residência. Ao final de 180 minutos de lixiviação foram dissolvidas 98,35% da goetita e 63,85% da litioforita. Estes resultados corroboraram os resultados de estudos anteriores realizados no CETEM nos quais a extração de níquel foi superior à extração de cobalto.

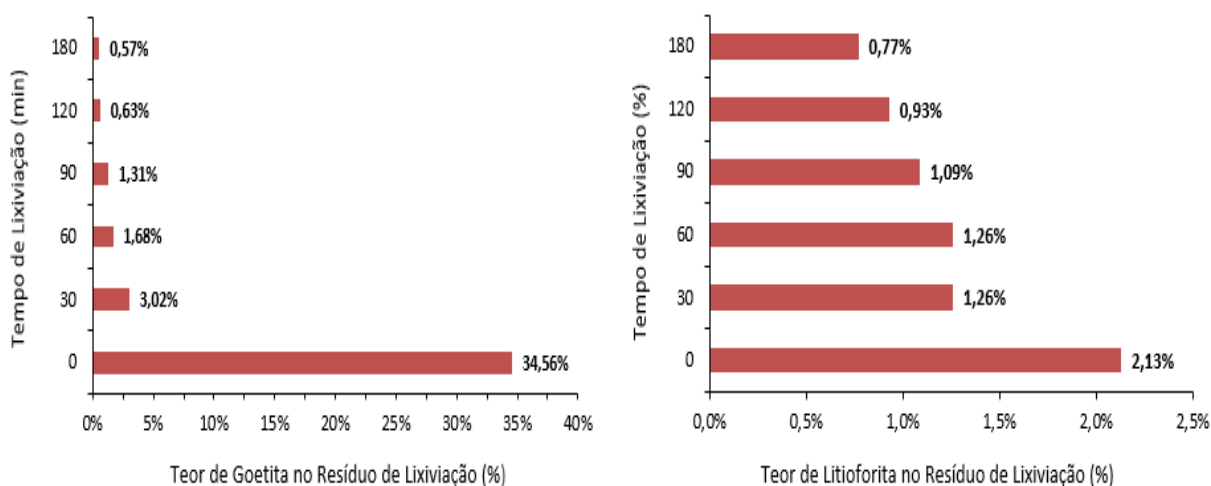


Figura 2. Variação dos teores de goetita e litioforita nos resíduos de lixiviação em função do tempo de residência.

A Figura 3 indica que existiu uma relação linear entre o inverso do teor de goetita contido no resíduo de lixiviação e o tempo de lixiviação, sugerindo que a dissolução da goetita seguiu uma reação de segunda ordem.

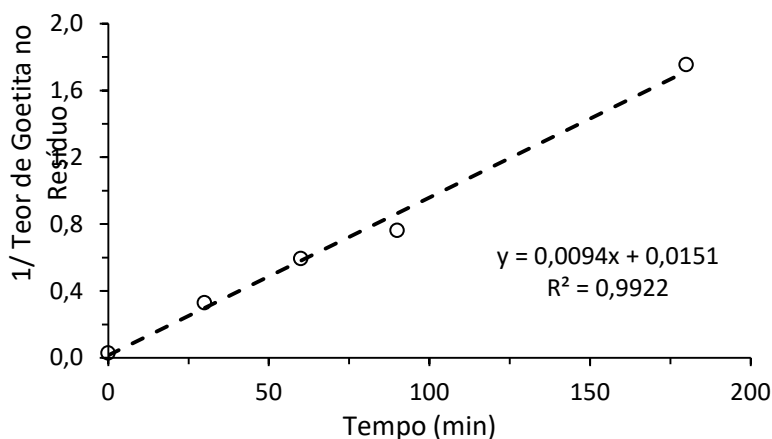


Figura 3. Cinética de decomposição da goetita com o tempo de lixiviação.

Alguns estudos demonstram que toda a goetita pode ser dissolvida quando se utiliza solução 2,5 M de H₂SO₄ e a temperatura do processo é mantida em 80°C, após 8 horas de lixiviação. (LIU et al., 2009). Na Tabela 2 mostra-se um comparativo entre as fases minerais contidas no minério limonítico e nos resíduos de lixiviação gerados, em lixiviações atmosférica e sob pressão que utilizaram os mesmos tempos de residência e teor de sólidos (3 horas e 20%) e temperaturas de 100°C e 270°C empregando soluções de H₂SO₄ de 2,55 M e 0,66 M, respectivamente. Os resultados obtidos indicaram que a lixiviação atmosférica só conseguiu solubilizar 70,40%, da goetita e aparentemente não alterou a estrutura cristalina da litioforita que inclusive sofreu elevação do teor em decorrência da solubilização de outras fases minerais. Este fato explica as menores eficiências de extração de níquel e cobalto obtidos na lixiviação atmosférica quando comparada com a lixiviação sob pressão obtidas em estudos anteriores realizados no CETEM.

Tabela 2. Determinação das fases minerais presentes nos resíduos de lixiviação atmosférica e lixiviação sob pressão empregando o método de Rietveld.

Fases	Minério Limonítico	Lix. Atmosférica	Lix. Pressão
Cromita	0,00	4,09	0,94
Goetita	34,56	10,23	1,31
Hematita	35,71	56,32	81,35
Caolinita	5,66	6,49	2,25
Litioforita	2,10	4,89	1,07
Lizardina	3,19	3,23	2,11
Maghemita	8,70	2,61	0,00
Magnetita	0,00	2,83	0,52
Quartzo	3,75	6,35	3,35
Talco	0,74	2,97	0,26
Espinélio	5,59	0,00	0,06
Al ₂ (SO ₄) ₃ (H ₂ O) ₆	0,00	0,00	6,78
Total		100,00	100,00

Na Figura 4 são apresentadas imagens do resíduo de lixiviação sob pressão após 180 minutos de tempo de residência obtidas com detector de elétrons retroespalhados. Foram observadas fases sulfetadas as quais não foram detectadas no resíduo da lixiviação atmosférica.

Na Figura 4 foram encontradas fases sulfatadas que são compatíveis com as incrustações de alunita (KAl₃(SO₄)₂(OH)₆) que usualmente são encontradas no interior de autoclaves industriais quando se lixiviam limonitas níquelífera. A formação de alunita é favorecida em condições de elevada acidez e de temperatura de lixiviação, na faixa compreendida entre 250 a 270 °C (LIU et al., 2011).

Na Tabela 3 são mostrados os resultados de um mapeamento químico de pontos aleatórios do resíduo de lixiviação sob pressão com tempo de residência de 180 minutos. Não foram detectados níquel e cobalto indicando elevada eficiência de recuperação desses metais. A partir das análises de difração de raio X e do mapeamento químico, foram agrupadas as fases minerais que estão listadas na tabela abaixo.

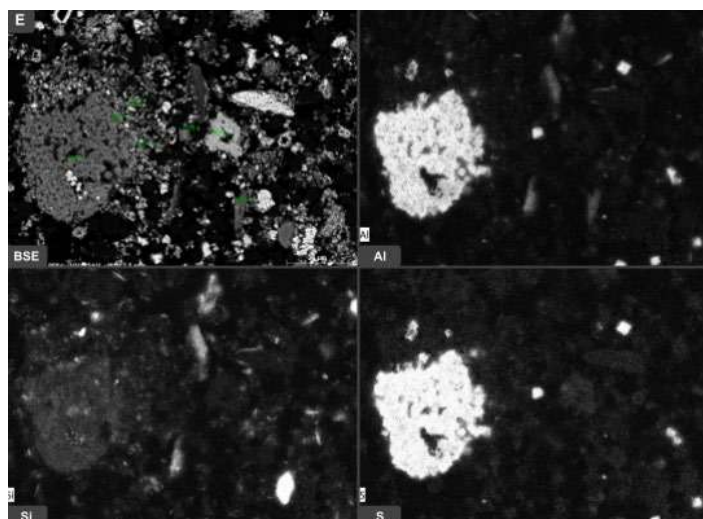


Figura 4. Imagens geradas por elétrons retroespalhados do resíduo de lixiviação após 180 minutos.

Tabela 3. Mapeamento químico empregando EDS do resíduo de lixiviação sob pressão após 180 minutos.

Fases	Al	Fe	Si	Mn	Cr	S	O	K
Sulfato de Al/Fe	20,27	6,96	0,00	3,15	0,00	16,46	52,30	0,84
	19,49	7,04	2,26	0,00	0,00	15,33	54,00	1,54
Óxido Fe/Silicato Al	5,46	56,34	6,48	0,74	0,00	1,51	29,47	0,00
Oxido Mn/Fe	8,06	21,92	0,00	41,2	0,00	0,64	28,17	0,00
Óxido Fe	0,45	72,95	0,51	0,00	0,32	0,61	25,17	0,00

Apesar da recuperação de maior parte do níquel ocorrer nos primeiros 30 minutos de lixiviação, a elevação do tempo de residência pode ser justificada pelo aumento da seletividade do processo em decorrência da hidratação dos íons férricos com formação de hematita. Na Figura 5 pode ser observada que a razão das concentrações $[Ni]/[Fe]$ aumentou de 2,03 para 5,34 quando o tempo de residência foi elevado de 30 para 180 minutos, o que deve favorecer as etapas subsequentes de purificação da solução lixiviada. Para o cobalto, a elevação da razão das concentrações no mesmo intervalo foi de 0,15 para 0,62.

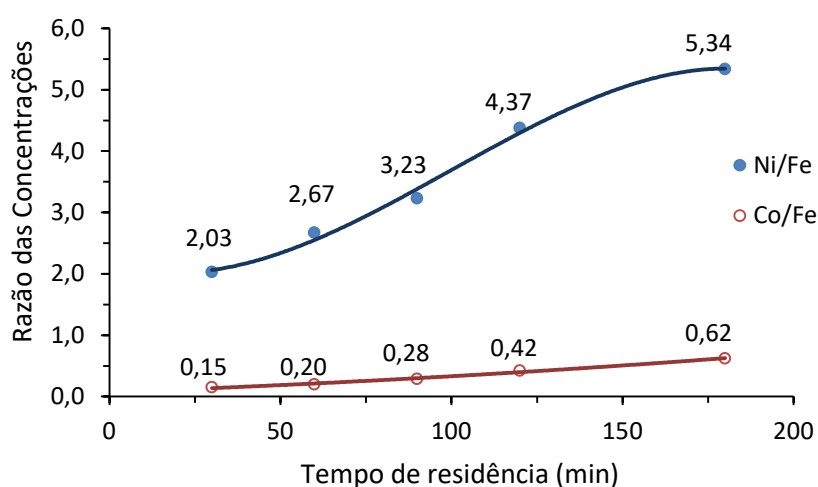


Figura 5. Seletividades Ni/Fe e Co/Fe ao longo do tempo de lixiviação.

5. Conclusões

Os resultados obtidos indicaram que após 30 minutos de lixiviação ácida sob elevada pressão (HPAL) foi possível dissolver 91,26% da goetita empregando solução de 0,66 M de H₂SO₄ à 270°C e atingindo 98,35% após 180 minutos. No caso da litosforita a dissolução permaneceu em 40,85% nos primeiros 60 minutos de lixiviação e alcançando 63,85% após 180 minutos. Isto sugere uma maior recuperação do níquel em relação ao cobalto.

Os resultados também indicaram que a seletividade do processo aumenta com a elevação do tempo de residência em decorrência da hidrólise dos íons de Fe³⁺ e Al³⁺. Este fato tende a favorecer as etapas subsequentes de purificação das soluções lixiviadas. Desta forma, pode-se concluir que o tempo de residência de uma unidade industrial deve levar em consideração tanto as extrações de níquel e cobalto como a seletividade do processo.

6. Agradecimentos

Ao CNPQ, a Marisa Nascimento, Reiner Neumann e Matheus Lamas Machado.

7. Referências Bibliográficas

BAHFIE, F., MANAF, A., ASTUTI, W., NURJAMAN, F., PRASTYO, E., HERLINA, U. Development of laterite ore processing and its applications. *Indonesian Mining Journal*, vol.25, n°.2, pp. 89 - 104, 2022. <https://doi.org/10.30556/imj.Vol25.No2.2022.1261>.

DAS, G.K., ACHARYA S., ANAND S., DAS R.P. Acid pressure leaching of nickel-containing chromite overburden in the presence of additives. *Hydrometallurgy*, vol. 39, p.117-128, 1995. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00025-C](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00025-C).

GEORGIU, D., PAPANGELAKIS, V. G. Behaviour of cobalt during sulphuric acid pressure leaching of a limonitic laterite. *Hydrometallurgy*. vol.100, p.35–40, 2009.<https://doi:10.1016/j.hydromet.2009.09.011>.

GOMES, R.A.M. Aumento da recuperação de Níquel, Cobalto e Cobre nas etapas de pirometalurgia e hidrometalurgia da Votorantim Metais Níquel – Niquelândia. 2010. 86p. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais (Brasil).

LIU, K., CHEN, Q., HU, H. Comparative leaching of minerals by sulphuric acid in a Chinese ferruginous nickel laterite ore. *Hydrometallurgy*, vol.98, p.281–286, 2009. <https://doi:10.1016/j.hydromet.2009.05.015>.

LIU, K., CHEN, Q., HU, H., DING, Z., YIN, Z.. Characteristics of scales formed from pressure leaching of Yuanjiang laterite. *Hydrometallurgy*, vol.109, p.131–139, 2011. <https://doi:10.1016/j.hydromet.2011.06.006>.

RUBISOV, D.H.; PAPANGELAKIS V..G. Sulphuric acid pressure leaching of laterites – speciation and prediction of metal solubilities “at temperature”. *Hydrometallurgy*, vol.58, pp.13–26. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00093-1](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00093-1).

Caracterização química de amostras geológicas por fluorescência de raios-X

Chemical characterization of geological samples by x-ray fluorescence

Gabriel Delier Santos da Silva
Bolsista PCI, Técnico em química.

Arnaldo Alcover Neto
Supervisor, Químico, D.Sc.

Resumo

Estanho e titânio são dois metais com ampla aplicação. Devido a esta importância, a caracterização de minerais portadores se faz fundamental. A espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica multi-elementar adequada a caracterização. Neste âmbito, este trabalho teve como objetivo estudar as melhores condições de preparação de amostras de minérios e concentrados de estanho e titânio por prensagem e fusão. A avaliação da eficiência destes procedimentos foi realizada com materiais de referência certificados (MRC) de minérios de estanho e titânio. Dois MRCs de minério, sendo um de Sn (NSC DC 350110) e um de Ti (NIST 670 – Rutile Ore), foram selecionados para o estudo. Cada MRC foi prensado e fundido com dois aglomerantes e fundentes diferentes e analisados em um espectrômetro de fluorescência de raios-X com dispersão de comprimento de onda (WDXRF). Para o MRC contendo estanho, a mistura fluxo fundente e aglomerante tipo WAX se mostraram os melhores métodos de preparo, já que ofereceram recuperações de 96,40% e 105,20%, respectivamente. Para o MRC de TiO_2 o fundente $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ não foi capaz de fundir a amostra completamente. A mistura fluxo fundente, aglomerante WAX e H_3BO_3 apresentaram recuperações satisfatórias de 100,64%, 100,61% e 100,10%, respectivamente.

Palavras-chave: titânio, estanho, fluorescência de raios-X, prensagem, fusão.

Abstract

Tin and titanium are two metals with wide application. Due to this importance, the characterization of carrier minerals is fundamental. X-ray fluorescence spectrometry (XRF) is a multi-elemental technique, adequate for characterization. In this context, this work aimed to study the best conditions for the preparation of tin and titanium ore and concentrate samples by pressing powder and melting procedures. The evaluation of their efficiency was obtained with certified reference materials (CRM) of tin and titanium ores. Two ore MRCs, one from Sn (NSC DC 350110) and one from Ti (NIST 670 – Rutile Ore), were selected for the study. Each MRC was pressed and fused with two different binders and fluxes and analyzed on a fluorescence X-ray spectrometer. For the MRC containing tin, the flux mixture and WAX binder proved to be the best preparation methods, as they offered recoveries of 96.40% and 105.20%, respectively. For the TiO_2 CRM, the $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ flux was not able to fuse the sample completely. The flux mixture, WAX binder and H_3BO_3 showed satisfactory recoveries of 100.64%, 100.61% and 100.10%, respectively.

Keywords: titanium, tin, X-ray fluorescence, pressing powder, fusion.

1. Introdução

“Minerais estratégicos” é um termo consolidado cuja compreensão dependerá da situação aplicada ao termo, podendo ser considerado um mineral estratégico quando o mineral apresenta ou apresentará uma crescente importância no âmbito da produção de tecnologias no geral, ou o mineral tem um alto impacto na economia do país, sendo este, um detentor de reservas significativas. Neste contexto, podemos citar os minerais portadores de estanho e titânio, dois metais com aplicações muito amplas. Devido à importância destes dois elementos para o desenvolvimento dos diversos segmentos industriais, a caracterização de minerais portadores destes é fundamental para maximizar o aproveitamento destes recursos.

A espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica extremamente poderosa e versátil, multi-elementar, capaz de determinar desde o sódio até o urânio (DA LUZ, 2010), permitindo análises qualitativas e quantitativas de amostras líquidas e sólidas sem a necessidade de digestões por via úmida. Dependendo do tipo de amostra e do equipamento disposto para análise, será necessário que a amostra seja prensada ou fundida com um aglomerante ou fundente adequado, sendo de alta importância a avaliação dos resultados para escolha do melhor método de preparo.

2. Objetivos

Este trabalho teve como objetivo estudar as melhores condições de preparação de amostras de minério e concentrado de estanho e titânio por procedimentos de prensagem e fusão.

3. Material e Métodos

Dois MRCs de minério, sendo um de Sn (NSC DC 350110) e um de Ti (NIST 670 – Rutile Ore), foram selecionados para o estudo. Os dois foram submetidos à prensagem utilizando ácido bórico e cera tipo WAX na proporção em massa amostra : aglomerante igual a 2,0 : 0,6, utilizando uma prensa Vaneox, modelo FluXana. Para fusão, utilizando máquina de fusão Eagon 2 (Panalytical), foram testados os fundentes $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e Fluxo fundente (mistura em massa de 66,7% : 32,8 % de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ com LiBO_2 , respectivamente, com 0,5% de LiI como desmoldante) na proporção mássica 1:10 amostra : fundente. Cada pastilha, prensada ou fundida, para cada MRC foi preparada em triplicata e analisada em triplicata em um espectrômetro de fluorescência de raios-X com dispersão de comprimento de onda (WDXRF), modelo Axios Max da Pananalytical. Após as análises, foi feita a avaliação das recuperações obtidas para os óxidos de titânio e estanho e comparação com os teores certificados. Recuperações foram consideradas satisfatórias quando entre 90 e 110%.

4. Resultados e Discussão

As Tabelas 1 e 2 apresentam os teores médios obtidos para os óxidos de estanho e titânio, bem como suas recuperações e desvios padrão relativos (RSD).

Tabela 1. Teores obtidos de SnO₂, RSD, recuperações média e teor certificado.

NSC DC 35011							
SnO₂ (%) (Li ₂ B ₄ O ₇ :LiBO ₂)	0,71	SnO₂ (%) (Li ₂ B ₄ O ₇)	0,66	SnO₂ (%) (WAX)	0,78	SnO₂ (%) (H₃BO₃)	0,65
RSD	0,02	RSD	0,04	RSD	0,02	RSD	0,06
Certificado	0,74	Certificado	0,74	Certificado	0,74	Certificado	0,74
Recuperação (média)	96,40	Recuperação (média)	88,96	Recuperação (média)	105,20	Recuperação (média)	88,47

Tabela 2. Teores obtidos de TiO₂, RSD, recuperações média e teor certificado.

NIST 670 Rutile Ore					
TiO₂ (%) (Li ₂ B ₄ O ₇ /LiBO ₂)	96,78	TiO₂ (%) (WAX)	96,75	TiO₂ (%) (H ₃ BO ₃)	96,26
RSD	0,15	RSD	0,14	RSD	0,10
Certificado	96,16	Certificado	96,16	Certificado	96,16
Recuperação (média)	100,64	Recuperação (média)	100,61	Recuperação (média)	100,10

Para amostras de estanho, a mistura fluxo fundente e aglomerante tipo WAX se mostraram os melhores métodos de preparo, já que apresentaram recuperações de 96,40% e 105,20%, respectivamente. A mistura fluxo fundente, por apresentar um fundente de caráter ácido (Li₂B₄O₇) e básico (LiBO₂), se mostrou mais adequada para o óxido de estanho, devido ao seu caráter ácido, o que também justifica a baixa recuperação ao utilizar Li₂B₄O₇. O aglomerante WAX possui um maior potencial de aglomeração, justificando a melhor recuperação. Para o MRC de TiO₂ o fundente Li₂B₄O₇ não foi capaz de fundir a amostra completamente, já que tanto o fundente quanto o óxido (com alto teor) apresentam caráter ácido. A mistura fluxo fundente, aglomerante WAX e H₃BO₃ apresentaram recuperações satisfatórias de 100,64%, 100,61% e 100,10%, respectivamente.

5. Conclusão

Os óxidos metálicos alvos deste estudo possuem caráter ácido, sendo assim, verificou-se que a utilização de um fundente também com caráter ácido não fornece bons resultados, não tendo sido capaz de fundir o MRC de titânio e fornecendo recuperação insatisfatória para o MRC de estanho. Ao utilizar a mistura de fundentes Li₂B₄O₇/LiBO₂, que apresenta um fundente de caráter básico, os resultados melhoraram consistentemente. O aglomerante WAX se mostrou mais adequado para amostras contendo óxido de estanho, devido ao seu maior potencial aglomerante. Para amostras contendo titânio, os dois aglomerantes apresentaram recuperações satisfatórias.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida, ao CETEM pela infraestrutura para realização do trabalho, ao meu supervisor Dr. Arnaldo Alcover Neto e meus colegas da COAMI.

7. Referências Bibliográficas

DA LUZ, A.B., SAMPAIO, J.A., FRANÇA, S.C.A. Tratamento de Minérios. Brasil, CETEM, 2010.

Avaliação toxicológica do uso de bioplástico na adubação do solo e resíduos na pavimentação de estradas

Toxicological evaluation of the use of bioplastics in soil fertilization and waste inroad paving

Gisele Petronilho Heidelmann
Bolsista PCI, Bióloga.

Silvia Gonçalves Egler
Supervisora, Bióloga, D. Sc.

Resumo

O bioplástico polímero ácido láctico (PLA) e a escória de aciaria são materiais que vem sendo estudados para utilização no plantio e na pavimentação de estradas, respectivamente. A substituição do plástico convencional pelo PLA vem sendo estudada como uma forma de beneficiar o meio ambiente e manter o uso atual do plástico na agricultura. Já a escória de aciaria, subproduto proveniente da produção do aço, tem sido estudada como substituto do material natural utilizado na pavimentação de estradas. Encontrar uma forma de reutilizá-lo sem impactar o meio ambiente seria uma solução para a destinação do resíduo produzido. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito toxicológico do bioplástico PLA e da escória de aciaria LD, sobre a sobrevivência dos oligoquetas *Eisenia andrei*, um organismo base da cadeia alimentar terrestre. Nos ensaios crônicos com o biopolímero, diferentes resultados foram obtidos, sendo que grande parte dos organismos adultos não sobreviveram, mas reproduziram, não sendo possível a identificação da causa. Já no ensaio agudo preliminar de sete dias com a escória de aciaria LD, os organismos sobreviveram e um novo ensaio crônico deve ser realizado.

Palavras-chave: ecotoxicologia; *eisenia andrei*; resíduos; reuso.

Abstract

The bioplastic polylactic acid (PLA) and steel slag are materials that have been studied for use in planting and paving roads, respectively. Replacing conventional plastic with PLA has been studied to benefit the environment and maintain the current use of plastic in agriculture. Steel slag, a by-product from steel production, has been studied as a substitute for the natural material used in road paving. Finding a way to reuse it without impacting the environment would be a solution for disposing of the waste produced. Therefore, the present work aimed to evaluate the toxicological effect of PLA bioplastic and LD steel slag on the survival of *Eisenia andrei* oligochaetes, a base organism in the terrestrial food chain. In chronic tests with the biopolymer, different results were obtained, with a large part of the adult organisms not surviving, but reproducing, making it impossible to identify the cause. In the preliminary seven-day acute test with LD steel slag, the organisms survived, and a new chronic test must be carried out.

Keywords: ecotoxicology; *eisenia andrei*; waste; reuse.

1. Introdução

Com o avanço tecnológico e industrial no decorrer dos anos, é identificado um aumento no consumo e consequentemente, na geração de efluentes e resíduos. Estes podem ser descartados ou reutilizados através de processamentos físicos e/ou químicos para a geração de novos produtos (MOTA et al., 2009). O descarte desses resíduos vem se tornando um problema mundial quanto a poluição do meio ambiente, já que quando descartados sem nenhum tratamento, podem afetar o solo, a água e o ar. Essa poluição é uma séria ameaça à saúde pública e ao meio ambiente, podendo causar diversos prejuízos, desde alterar as características físico-químicas do solo, podendo desencadear a proliferação de doenças, à extinção de espécies devido a contaminação e o desequilíbrio ambiental (MOTA et al., 2009).

Diante disso, vemos a grande importância da Ecotoxicologia, ao avaliar os efeitos tóxicos que poluentes naturais ou sintéticos, lançados no meio ambiente podem ter sobre indivíduos, populações e comunidades de organismos vivos (TRUHAUT, 1977). Através de ensaios de toxicidade pode-se identificar e mensurar os riscos resultantes da exposição de seres vivos a esses agentes tóxicos, determinando os potenciais efeitos sobre o meio ambiente. Para isso, as condições de exposição, o indivíduo exposto e a determinação dos efeitos gerados pela exposição crônica e/ou aguda são realizados sob um elevado grau de controle em animais de laboratório e os resultados obtidos fornecem dados importantes que revelam um potencial prejuízo para organismos subsequentes na cadeia alimentar e consequentemente, os humanos, podendo assim prever um possível desequilíbrio ecológico (EATON; GILBERT, 2008).

Os ensaios agudos são realizados com objetivo de avaliar os efeitos de agentes tóxicos durante um curto período de vida do organismo-teste. Através deles, pode-se avaliar a dose ou concentração na qual o contaminante pode gerar uma resposta específica capaz de ser mensurada no organismo-teste ou população, em um curto período (24 a 96h, normalmente). Em contrapartida, ensaios crônicos determinam os efeitos sobre o organismo por um período que abrange parte ou todo o ciclo de vida do organismo-teste, avaliando os possíveis efeitos tóxicos sob exposições prolongadas a concentrações que embora permitam a sobrevivência do organismo, afetam suas funções biológicas (COSTA et al., 2008).

Resíduos, como escória de aciaria, proveniente de processos de fabricação de aço, vem sendo estudado como um possível material para lastro em ferrovias ou rodovias. No Brasil, a produção média de escória de aciaria LD (Linz-Donawitz) pode chegar a 200 kg/t de aço produzido e cerca de 3 milhões/t por ano. Este resíduo é classificado, segundo a norma brasileira NBR 10004 (ABNT, 2004a), como um resíduo classe IIA, ou seja, não perigoso e não inerte (SILVA et al., 2021). Diante ao elevado volume de escórias geradas, há considerável esforço das indústrias por sua reciclagem, principalmente como material de aterro e agregados. Já existem estudos que apontam a possibilidade do uso de escória na agricultura. Entretanto, é preciso analisar os perigos que possam existir para diferentes biotas (SILVA et al., 2021).

Outro perigo para o meio ambiente, a ser analisado é o microplástico. O plástico é amplamente usado devido a suas características de durabilidade e plasticidade. Em 68 anos a produção global desse polímero aumentou de

1,5 milhão para 359 milhões. Estima-se que aproximadamente 6.300 milhões/t de resíduos plásticos foram gerados, dos quais 79% se acumularam em aterros sanitários ou no meio ambiente. Os microplásticos, derivados desses plásticos, podem chegar aos ambientes aquáticos e terrestre de diversas maneiras, através do descarte inadequado desse material, cobertura morta de plástico, deposição atmosférica, entre outros. Esses microplásticos podem se aderir às superfícies externas da fauna dificultando sua mobilidade ou ser ingeridos por alguma macrofauna, acumulando-se em vários tecidos, acabando por causar toxicidade e efeitos adversos ao ecossistema (CHENG et al., 2020).

O polímero ácido láctico (PLA), então, surge nas bibliografias como um possível substituto desses plásticos convencionais, por ser um biopolímero, que pode ser preparado pela fermentação bacteriana de carboidratos como milho, cana-de-açúcar, batata, biomassa, o que teoricamente, não prejudicaria o meio ambiente. Nesse caso, seria um ótimo material para o plantio na agricultura, não oferecendo ameaça ao ecossistema (CHEN et al., 2020).

Visando a carência de dados sobre o efeito tóxico de escória de aciaria LD e do bioplástico PLA sobre a biota terrestre, é de extrema importância o desenvolvimento de pesquisas na área, objetivando a preservação dos ecossistemas. Sendo assim, para esse estudo foram realizados bioensaios de toxicidade, padronizados nacional e internacionalmente, utilizando organismo terrestre bioindicador, com objetivo de avaliar o tipo e intensidade dos efeitos causados por estes materiais sobre a sobrevivência e reprodução dos organismos (CHEN et al., 2020).

2. Objetivos

O presente estudo teve como objetivo avaliar o efeito tóxico de escória de aciaria LD e do polímero ácido láctico (PLA) sobre a sobrevivência e reprodução do oligoqueta *Eisenia andrei* (minhoca vermelha da Califórnia).

3. Material e Métodos

3.1. Organismo teste

Foi utilizado o organismo detritivoro, *Eisenia andrei* (Minhoca Vermelha da Califórnia), cultivado no LECOMIN/COPMA/CETEM.

3.2. Solo natural

O solo foi coletado em Seropédica (UFRRJ), na borda de um plantio de eucalipto (*Eucalyptus* sp.), e coletados os 20 cm superficiais. O solo foi classificado pelo laboratório da Embrapa Solos (RJ) como Argissolo vermelho amarelo (PVA) 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, 5,1 de valor de pH em água e 10,8 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.

3.3. Material testado 1

O polímero usado foi o poliácido láctico (PLA), obtido na forma de pellets e utilizado como recebido. O resíduo orgânico se trata das cascas de café, que foram cedidas pela empresa Unique Cafés Especiais, localizada em São Lourenço – MG e foram trituradas em moinho de facas e utilizados com granulometria inferior a 2 mm.

Para enriquecimento do compósito com cálcio utilizou-se um resíduo oriundo do corte do mármore Bege Bahia, oriundo da região de Orolândia no Estado da Bahia com granulometria abaixo de 20 mm. Já o potássio é oriundo de um feldspato potássico oriundo de Serra Negra no Estado de Sergipe, com granulometria inferior a 20 mm. As lâminas do material final foram fornecidas ao LECOMIN pelo Laboratório de Conservação e Alterabilidade de Materiais de Construção (LACON), também do Centro de Tecnologia Mineral.

3.4. Material testado 2

Foi usado escória de aciaria LD fornecido por duas empresas siderúrgicas, divididos em material não cominuído com granulometria maior (P), material cominuído (TR) e material cominuído e hidratado (TM).

3.5. Ensaio agudo

O cultivo e os ensaios com *Eisenia andrei* seguiram as normas ISO 11268-2 (ISO, 2012) e ABNT NBR 15537 (ABNT, 2014). Os organismos foram cultivados, em esterco curado, trocado a cada 30 dias. Para a realização dos ensaios foram utilizados organismos adultos, com clitelo bem desenvolvido e massa individual entre 300 mg e 600 mg.

Ensaio crônico com PLA

No dia zero (T0) anterior ao início do ensaio as minhocas foram lavadas em água deionizada, secas e pesadas individualmente. Em seguida, foram separadas em lotes de 10 organismos de massa semelhante, por amostra-teste e controle, e deixadas por 24h para purgamento do conteúdo intestinal. Neste mesmo dia o solo natural (SN) e o artificial (SAT) foram umedecidos com água deionizada em volume equivalente a 50% da Capacidade Máxima de Retenção de Água (CMRA) (ABNT, 2014). Lotes de 1200 kg/amostra e controle foram distribuídos em caixas plásticas de 2 litros identificadas (Tabela 1). As lâminas foram colocadas no meio do solo na horizontal. No dia 1 (T1) as minhocas foram depositadas sobre a superfície do solo, e o recipiente-teste foi 2fechado com a tampa que continha furos para possibilitar a troca de ar. Semanalmente foi fornecida alimentação com esterco fresco e a umidificação do solo. Após 7 e 16 meses os potes foram abertos, as minhocas adultas e jovens foram contabilizadas e pesadas e a amostra de PLA foi verificada para observar sua degradação. O ensaio ainda está em andamento e estão sendo mantidos à temperatura de 21 ± 2 oC e fotoperíodo de 16h:8h claro:escuro.

Ensaio de pH com escória de aciaria LD

As escórias apresentam pH alcalino (P = 11,37, TR = 12,71 e TM = 12,60), fora do ideal para a realização dos ensaios toxicológicos (ISO, 2012; ABNT, 2014). Ensaios foram realizados para obtenção de diluições com pH próximos ao recomendado nas normas (6,0 ± 0,5). Foram testadas diluições resíduo-solo e elutriato 1 hora (1:4, sólido:líquido) utilizando a norma ABNT NBR 15469 (ABNT, 2021) e solubilizado 7 dias com 1:4 utilizando a norma ABNT NBR 10006 (ABNT, 2004 b). Os volumes utilizados foram de acordo com a CMRA de 50%. Inicialmente foi pesada a amostra e o solo natural e misturados seguindo a tabela 2. Os pH foram medidos em períodos semelhantes a ensaios agudos, pH inicial, em sete (7) dias e final após 14 dias.

Tabela 1. Tipos de solo e constituintes (%) das lâminas testadas durante o ensaio crônico com PLA.

Amostra	Quantidade de constituintes (%)				Massa (g)
	PLA	Café	K	Ca	
Solo					
SAT 1	100	0	0	0	1,53
SAT 2	70	20	5	5	1,62
SAT 3	60	30	5	5	1,25
SAT 4	80	10	5	5	1,67
SAT 5	50	40	5	5	1,65
SAT A*	0	0	0	0	0
SAT B*	0	0	0	0	0
REF*	0	0	0	0	0
1 SN	70	20	5	5	1,57
2 SN	100	0	0	0	0
3 SN	60	30	5	5	1,32
4 SN	80	10	5	5	1,67
5 SN	50	40	5	5	1,65

* - sem lâmina de PLA, SN e REF – solo natural PVA, SAT – solo artificial tropical (ABNT, 2014).

Tabela 2. Métodos para obtenção das diluições para obtenção de pH próximos ao recomendado para sobrevivência dos organismos-teste.

Diluição resíduo:solo PVA			Elutriato			Solubilizado		
Concentração (%)	Massa(g)		Concentração (%)	Massa resíduo (g)	Volume H ₂ O (mL)	Concentração (%)	Massa resíduo (g)	Volume H ₂ O (mL)
	resíduo	solo						
80	400	100	100	125	500	100	480	1600#
50	250	250	50	63	252	50	240	800
30	150	350	25	31	124	25	120	400
15	75	425	12,5	16	64	12,5	60	200
7,5	37	463	6,25	8	32	6,25	30	100
3	15	485	0	125*	500	0	30*	100
1	5	495						
0,5	3	497						
0	0	500						

* - solo PVA; # - volume utilizado para realizar as demais diluições.

Ensaio agudo preliminar com elutriados de escória de aciaria LD

Os mesmos procedimentos utilizados no ensaio crônico foram realizados neste ensaio. No dia 1 (T1) foram medidos o pH de todos os solos-teste e controle, em água deionizada (1:2,5) (EMBRAPA, 1997), sendo normatizado que o pH do controle com SAT deve ser de $6,0 \pm 0,5$. Os lotes de 400 g dos solos-teste e do controle foram divididos em réplicas de 200 g. O ensaio teve duração de 7 dias e foram mantidos à temperatura de 21 ± 2 °C e fotoperíodo de 16h:8h claro:escuro. Após os 7 dias as réplicas foram vertidas em bandejas e as minhocas sobreviventes foram contadas e as do controle de SAT pesadas, por réplica. O ensaio é considerado válido se a mortalidade no controle for $\leq 10\%$ e a perda de massa $\leq 20\%$.

4. Resultados e Discussão

Os resultados do ensaio crônico com *Eisenia andrei* exposta ao biopolímero PLA, mostram que depois de aproximadamente 16 meses, das 9 amostras de biopolímero, 5 permaneceram inteiras e o restante se degradou em partes (Tabela 3). Não sendo possível pesar o material devido a fragilidade do mesmo. De acordo com Silva et al (2022), isso pode estar relacionado a quantidade de carga de café, quanto mais carga de café mais rápido sua degradação. Os organismos adultos permaneceram vivos no decorrer do ensaio apenas nas amostras SN 1, SN 4 e SN 5, entretanto, foram encontrados organismos jovens e filhotes, o que mostra que o biopolímero não impactou na reprodução dos organismos, mas causou a mortalidade dos adultos. Chen et al (2020), aponta em seus estudos que os polímeros podem induzir o organismo a um estresse oxidativo causando diversas alterações enzimáticas.

Tabela 3. Resultados do ensaio crônico com *Eisenia andrei* expostas ao solo com o biopolímero PLA.

Amostra	PLA (pedaços)	Número de organismos sobreviventes		
		Adultos	Jovens	Filhotes
SAT 1	Inteiro		19	10
SAT 2	3		22	10
SAT 3	5		25	9
SAT 4	Inteiro		19	26
SAT 5	2		10	41
SN 1	Inteiro	10	0	0
SN 2	Inteiro		16	7
SN 3	4		13	11
SN 4	Inteiro	3	10	49
SN 5	ausente	10	0	0

Para o ensaio agudo preliminar realizado com elutriados de escória de aciaria LD com duração de 7 dias, foi observado que os organismos permaneceram vivos. O pH das amostras permaneceu estável entre 5-6, o que mostra que o pH baixo do solo teve influência sobre o pH alcalino do efluente.

5. Conclusão

A partir dos resultados obtidos, foram verificados diferentes tipos de efeitos do ensaio com o biopolímero sobre a sobrevivência e reprodução de *E. andrei*: sobrevivência de adultos sem reprodução, sobrevivência de adultos com reprodução e mortalidade de adultos com reprodução. Não foi possível identificar a causa destes diferentes resultados. Já para escória de aciaria, os organismos permaneceram vivos, mas foi identificado visualmente uma perda de peso. Para isso, serão feitos novos ensaios crônicos com duração de 56 dias para avaliar os efeitos sobre a sobrevivência e reprodução.

6. Agradecimentos

Gostaria de agradecer a minha supervisora Silvia Egler, pela atenciosa orientação; À R.C.C. Ribeiro pelas amostras de PLA 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.

7. Referências Bibliográficas

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: **Resíduos sólidos – classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004a. 71 p.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10006: **Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004b. 3p.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15537. **Ecotoxicologia terrestre – toxicidade aguda – método de ensaio com minhocas (Lumbricidade)**. 2014, 13 p.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15469. **Ecotoxicologia – coleta, preservação e preparo**. 2021. 18 p.

CHEN, Y. et al., Defense responses in earthworms (*Eisenia fetida*) exposed to low-density polyethylene microplastics in soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, Elsevier, 2020.

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. p. 11-43. 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.

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.

MOTA, J.C.; ALMEIDA, M.M. de; ALENCAR, V.C. de; CURI, W.F. Características e impactos ambientais causados pelos resíduos sólidos: uma visão conceitual. **Águas Subterrâneas**, [S. l.], v. 1, 2009. Disponível em: <https://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article/view/21942>. Acesso em: 11 nov. 2023.

SILVA, R.G. et al., Produção e caracterização de cápsulas de café biodegradáveis, **Mineralis**, Rio de Janeiro, 2022.

SILVA, L.M.; GUIMARÃES, R.O.; SILVA, M.V.D. Viabilidade do uso de escória em camadas de pavimentos flexíveis: análise bibliográfica. **Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais**, v.12, n.6, p.681- 690, 2021.

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

Utilização de rochas ornamentais ricas em minerais potássicos como fonte alternativa de insumo agrícola via rochagem

Use of ornamental rocks rich in potassium minerals as an alternative source of agricultural input using rock dust

Guilherme de Resende Camara
Bolsista PCI, Eng. Agrônomo, D.Sc.

Leonardo Luiz Lyrio da Silveira
Supervisor, Geólogo, D. Sc.

Resumo

O uso dos estéreis e rejeitos gerados na cadeia produtiva de rochas ornamentais vai de encontro a Economia Circular e aos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável da ONU e, no que tange à inovação de produtos, ainda há poucas soluções de uso que proporcionem um desenvolvimento econômico sustentável e competitivo para as indústrias do setor. Com esta pesquisa objetivou-se analisar o potencial de uso de estéreis de diferentes tipos de rochas ornamentais como remineralizadores de solos, os quais incluem três sienitos, um álcali-granito e um varvito. Os resultados obtidos na etapa de caracterização e incubação, inerente à Instrução Normativa Brasileira Nº 05/2016, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, foram apresentados durante a XI Jornada do Programa de Capacitação Institucional do CETEM, em 2022, e evidenciaram o potencial agrônomo desses estéreis como remineralizadores de solos, mediante especificações, garantias e tolerâncias previstas na referida Instrução Normativa, possibilitando a continuidade dos estudos em ambiente controlado (casa de vegetação), foco deste artigo, porém ainda em execução.

Palavras-chave: agrominerais; pó de rocha; rochas ornamentais; economia circular.

Abstract

The use of tailings and waste generated in the ornamental stones production chain is in line with the Circular Economy and the UN Sustainable Development Goals and, as far as product innovation is concerned, there are still few solutions for use that provide sustainable and competitive economic development for the industries in the sector. This research aimed to analyze the potential for using tailings from different types of ornamental stones as soil remineralizers, including three syenites, one alkali-granite and one varvite. The results obtained in the characterization and incubation stage, inherent to Brazilian Normative Instruction No. 05/2016, of the Ministry of Agriculture, Livestock and Supply, were presented during the XI Conference of CETEM Institutional Training Program, in 2022, and showed the agronomic potential of these tailings as soil remineralizers, subject to the specifications, guarantees and tolerances provided for in the aforementioned Normative Instruction, making it possible to continue the studies in a vegetation house, the focus of this article, but which is still underway.

Keywords: agrominerals; rock powder; ornamental stones; circular economy.

1. Introdução

A indústria das rochas ornamentais brasileiras possui destaque no cenário produtivo mundial. As exportações nacionais ultrapassaram a marca de US\$ 1 bilhão em 2022, sendo o país o quinto maior produtor e exportador de rochas ornamentais do mundo (APEXBRASIL, 2023; CENTROROCHAS, 2023).

Atrelado ao potencial nacional de produção de rochas ornamentais e consequente montante de estéreis e rejeitos gerados no processo produtivo, popularmente denominados de resíduos, estima-se crescimento do consumo de alimentos em cerca de 6% ao ano. Para que produção agrícola nacional acompanhe esta demanda, torna-se necessário o aumento da produção e da produtividade das safras, as quais estão intimamente relacionadas a fertilidade dos solos (SANTOS; GLASS, 2018; GLOBALFERT, 2021).

Diante deste cenário, estudos que preconizam a obtenção de formas alternativas de fertilização dos solos a partir do uso dos estéreis e rejeitos gerados na cadeia produtiva de rochas ornamentais, sem que haja aumento significativo nos custos para sua utilização, torna-se necessário para que esta cadeia produtiva possa se tornar mais sustentável, assim como o agronegócio brasileiro menos dependente por insumos externos.

2. Objetivos

Considerando a hipótese de que os materiais em estudo possuem o potencial de uso como remineralizador de solos, o objetivo com este trabalho foi analisar o potencial de uso agronômico dos estéreis de rochas ornamentais oriundos de três sienitos, um álcali-granito e um varvito, em consonância ao previsto na Instrução Normativa Nº 05/2016, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2016).

3. Material e Métodos

As rochas selecionadas para este estudo incluem três sienitos, um álcali-granito e um varvito, comercialmente denominados Marrom Guaíba (MG), Café Bahia (CB), Café Imperial (CI), Ocre Itabira (OI) e Ardósia de Trombudo Central (AR), respectivamente, sendo coletados a partir de estéreis (gerados em pedreiras ou serrarias, como blocos fora do padrão, fragmentos de rochas, casqueiros, testemunhos de sondagem etc.).

Em conformidade com a legislação brasileira vigente, para estudos na área de remineralizadores de solos (agrominerais/rochagem), e de acordo com as experiências já obtidas pelo Centro de Tecnologia Mineral, recomenda-se pesquisas em ao menos três diferentes fases de execução, sendo: Laboratorial (Fase I), Protocolo Agronômico I (Fase II) e Protocolo Agronômico II (Fase III).

A laboratorial consistiu na caracterização química e mineralógica das amostras (análise petrográfica; cominuição; homogeneização; peneiramento; quarteamento; ajuste e classificação granulométrica; determinação da composição química por Fluorescência de Raios X – FRX; determinação da composição mineralógica por Difração de Raios X – DRX; quantificação do teor de dióxido de silício (SiO₂ – sílica livre) das amostras pelo método de Rietveld, teste de solubilização para análise de Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT) e determinação do potencial hidrogeniônico (pH).

Já a Fase II, referente ao Protocolo agrônômico I (teste de incubação), consistiu no armazenamento de unidades amostrais compostas de solo + estéreis, em cinco diferentes dosagens, por um período de 150 dias, com análises do solo realizadas a cada 30 dias.

As metodologias inerentes as Fases I e II (laboratorial e Protocolo Agrônômico I, respectivamente), foram apresentadas durante a XI Jornada do Programa de Capacitação Institucional do CETEM, em 2022, e não serão detalhadas no presente material.

Para o Protocolo Agrônômico II, cinco diferentes dosagens de cada um dos estéreis (potenciais remineralizadores – PR) selecionados para este estudo são testados em culturas de interesse agrônômico, em ambiente controlado (casa de vegetação), por dois ciclos vegetativos. Os testes estão sendo realizados para a culturas do milho, rabanete e quiabo, em dois solos distintos e característicos da região, sendo um de textura argilosa e outro de textura arenosa, e em vasos plásticos com capacidade de 21,5 litros.

Quando a análise do potencial remineralizador está sendo realizada para a cultura do milho ou do quiabo, cada vaso plástico contém 5 diferentes plantas, obtidas por semeadura direta. Já para a cultura do rabanete, cada vaso contém uma única planta, obtida por transplante de mudas (Figura 1).

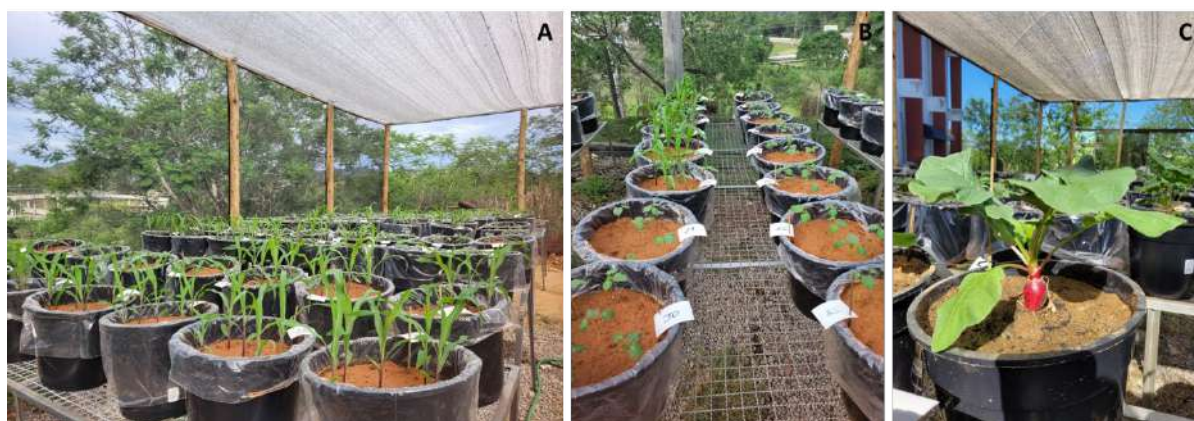


Figura 1. Teste dos potenciais remineralizadores de solos, em ambiente controlado, para as culturas do milho (A), quiabo (B) e rabanete (C).

Os tratos culturais seguem o previsto para cada cultura. A umidade do solo está sendo mantida em 80% da capacidade de campo, com irrigações diárias. Análises de altura (ALT), diâmetro (DIA) e número de folhas (NF) são realizadas a cada 10 dias. A matéria fresca e seca da parte aérea (MFPA e MSPA, respectivamente) são analisadas ao final de cada ciclo da cultura, visto se tratar de análises destrutivas.

Os resultados obtidos serão submetidos à análise de variância. Quando significativos, foi realizado o teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade de erro com auxílio do software R, versão 4.1.2 (R CORE TEAM, 2021).

4. Resultados e Discussão

Para fins de avaliação do potencial dos diferentes estéreis de rochas estudados nesse trabalho para atuarem como remineralizadores de solos destinados à agricultura, os resultados serão analisados e comparados com as regras sobre definição, classificação, especificações, garantias e tolerâncias previstas na IN MAPA Nº 05/2016 (BRASIL, 2016).

Os resultados obtidos durante as Fases I e II (Laboratorial e Protocolo Agronômico I, respectivamente), inerentes à Instrução Normativa Brasileira Nº 05/2016, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, foram apresentados durante a XI Jornada do Programa de Capacitação Institucional do CETEM, em 2022, e evidenciaram o potencial agronômico desses estéreis como remineralizadores de solos, mediante especificações, garantias e tolerâncias previstas na referida Instrução Normativa, possibilitando a continuidade dos estudos em ambiente controlado (Fase III - Protocolo Agronômico II).

Considerando que: (i) no Protocolo Agronômico II busca-se demonstrar que o produto (estéril) tem a capacidade de alterar positivamente pelo menos uma característica do solo, ou da planta do ponto de vista qualitativo, quantitativo ou ambos; (ii) que a pesquisa ainda está em fase de execução em virtude da exigência de cultivo em ciclos repetidos e; (iii) que para podermos afirmar o potencial agronômico de uso de um ou mais estéreis em estudo em comparação as exigências previstas na IN MAPA nº 05/2016, torna-se necessária a obtenção e interpretação total dos dados obtidos junto ao Protocolo Agronômico II, não serão apresentados neste artigo os resultados inerentes a esta fase de execução.

Entretanto, salientamos que a partir deste trabalho foi possível identificar diversos pontos passíveis de questionamento quanto a clareza e interpretação da IN MAPA nº 05/2016, os quais acarretam uma não padronização das pesquisas voltadas aos remineralizadores de solos. Para tanto, redigimos uma Série que visa promover uma avaliação descritiva da legislação brasileira inerente aos remineralizadores de solos destinados à agricultura, com sugestões de melhorias que possam auxiliar profissionais e órgãos competentes na padronização e no desenvolvimento das pesquisas e legislações vigentes, material este que acreditamos que possa se tornar referência entre os pesquisadores da área. A Série, intitulada "Remineralizadores de solos: avaliação da conformidade frente à legislação e propostas para sua melhoria", foi submetida para editoração, porém ainda não foi publicamente divulgada e, por este motivo, não estará anexada a este artigo.

Além do exposto, confeccionamos um novo fluxograma referente as exigências contidas na IN MAPA 05/2016, com sugestões de novas avaliações obrigatórias para a aprovação de um determinado estéril como remineralizador de solos (Figura 2).

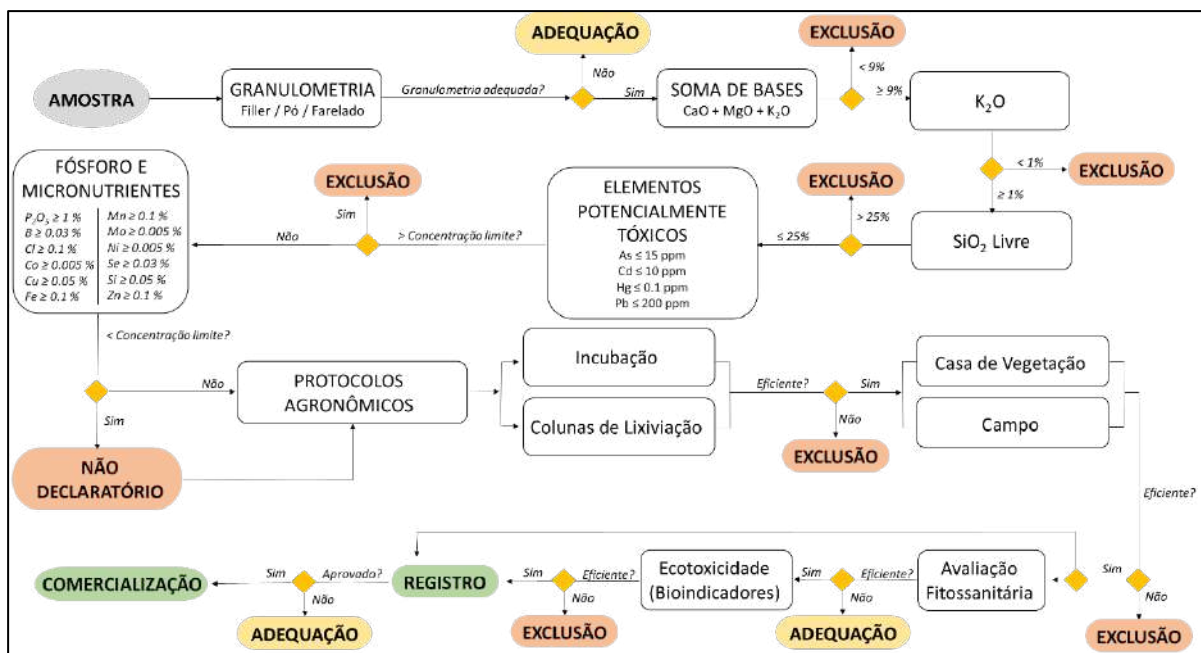


Figura 2. Fluxograma referente às exigências previstas na IN MAPA 05/2016 acrescido de sugestões de novas avaliações para a obtenção do registro de novos remineralizadores de solos.

No fluxograma anteriormente apresentado, sugerimos a inclusão de duas novas análises a serem realizadas para a obtenção de registro para novos remineralizadores de solos, sendo estas: (i) Avaliação Fitossanitária e; (ii) Avaliação da ecotoxicidade (bioindicadores).

Atualmente, o objetivo das pesquisas com potenciais remineralizadores de solos é a compreensão destes em melhorar a qualidade do solo e/ou seu efeito no desenvolvimento das culturas, quando comparado ao solo virgem e a utilização de fertilizantes solúveis. Não há nenhuma menção a qualidade fitossanitária das plantas, processo que envolve a análise do estado de saúde das plantas, buscando identificar pragas, doenças e outros problemas fitossanitários que possam afetar a produção agrícola. Essa avaliação é realizada por profissionais especializados, como agrônomos e fitopatologistas, que examinam as plantas para detectar sinais de infecções por patógenos, presença de pragas, deficiências nutricionais, entre outros problemas. Sugerimos a inclusão de uma avaliação fitossanitária junto às exigências da IN MAPA 05/2016 objetivando compreender se a utilização do potencial remineralizador acarreta benefícios ou prejuízos a sanidade das plantas, de forma a garantir uma produção agrícola mais sustentável.

Já a sugestão de uma avaliação de ecotoxicidade tem por objetivo responder a um frequente questionamento: a dosagem recomendada para a aplicação de um determinado remineralizador de solos pode acarretar efeitos adversos nos organismos presentes em ecossistemas, ao mesmo tempo em que é benéfico para o sistema solo-planta? Desta forma, os testes de ecotoxicidade são conduzidos para avaliar o potencial impacto ambiental de determinadas substâncias antes de serem utilizadas em grande escala, os quais podem variar desde alterações comportamentais e fisiológicas até a morte dos organismos expostos. A compreensão da ecotoxicidade é crucial para o desenvolvimento de práticas sustentáveis e para a minimização dos impactos ambientais causados por

atividades humanas. Medidas de controle e regulamentações são frequentemente implementadas para reduzir a liberação de substâncias ecotóxicas no meio ambiente e proteger os ecossistemas e a saúde humana.

Acreditamos que ambos os materiais mencionados anteriormente, frutos deste trabalho, auxiliarão no desenvolvimento das futuras pesquisas na área dos remineralizadores de solos, assim como contribuirá para mudanças nas atuais legislações, tornando o processo de registro de novos remineralizadores de solos junto ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA mais justo, eficiente e ambientalmente mais seguro, estando ainda mais alinhado a Economia Circular e aos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável da ONU.

5. Conclusão

Os resultados obtidos durante as Fases I e II (Laboratorial e Protocolo Agrônomico I, respectivamente), inerentes à Instrução Normativa Brasileira Nº 05/2016, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, foram apresentados durante a XI Jornada do Programa de Capacitação Institucional do CETEM, em 2022, e evidenciaram o potencial agrônomico desses estéreis como remineralizadores de solos, mediante especificações, garantias e tolerâncias previstas na referida Instrução Normativa, possibilitando a continuidade dos estudos em ambiente controlado (Fase III - Protocolo Agrônomico II).

Os resultados inerentes a Fase III - Protocolo Agrônomico II não foram apresentados neste artigo visto que para podermos afirmar o potencial agrônomico de uso de um ou mais estéreis em estudo em comparação as exigências previstas na IN MAPA nº 05/2016, torna-se necessária a obtenção e interpretação total dos dados obtidos, não cabendo avaliações prévias/incompletas.

O desenvolvimento dos materiais didáticos/institucionais (Série e Fluxograma), frutos deste trabalho, auxiliarão no desenvolvimento das futuras pesquisas na área dos remineralizadores de solos, assim como contribuirá para mudanças nas atuais legislações, tornando o processo de registro de novos remineralizadores de solos junto ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA mais justo, eficiente e ambientalmente mais seguro, estando ainda mais alinhado a Economia Circular e aos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável da ONU.

6. Agradecimentos

Ao Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, a Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais – ABIROCHAS, a Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, as empresas Alto Liberdade Mármore e Granitos, Alto Vale Mineração, Gramarcil Granitos, Mármore e Calcários, Grupo Paraná Granitos e a MG2 Mármore e Granitos, e a equipe de pesquisadores, Elton Souza dos Santos, Thállita Brandão e Mayara Marinato.

7. Referências Bibliográficas

APEXBRASIL. Setor de rochas brasileiro mantém faturamento superior a 1 bilhão de dólares em exportações em 2022. Disponível em: <<https://apexbrasil.com.br/br/pt/conteudo/noticias/setor-de-rochas-brasileiro-mantem-faturamento-superior-a-1-bilhao-de-dolares.html>>. Acesso em: 12 nov. 2023.

Brasil. **Instrução Normativa número 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. Brasília: Governo Federal; 2016.

CENTROROCHAS. Relatório de exportações de rochas – informativo mensal outubro/2023. Disponível em: <<https://centrorochas.org.br/website/wp-content/uploads/2023/11/Relatorio-de-Exportacoes-%E2%80%93-Outubro-2023.pdf>>. Acesso em: 12 nov. 2023.

Globalfert. **Outlook GlobalFert 2021**: 2º reporte annual do mercado de fertilizantes – 2021. 2a ed. Brasília: GlobalFert; 2021.

R CORE TEAM. **R: A language and environment for statistical computing**. Vienna: R Foundation for Statistical Computing; 2021.

SANTOS, M. Glass V. **Atlas do agronegócio**: fatos e números sobre as corporações que controlam o que comemos. Rio de Janeiro: Fundação Heinrich Böll; 2018.

Abertura de amostras minerais complexas com utilização de digestor por micro-ondas

Digestion of complex mineral samples using microwave-assisted oven

Inês Gomes Fraga

Bolsista PCI, Química

Manuel Castro Carneiro

Supervisor, Químico, D.Sc.

Resumo

A análise química de amostras minerais por via úmida geralmente emprega uma etapa prévia de solubilização dos constituintes da amostra, que é denominada digestão ou abertura da amostra. Nas últimas décadas, o forno de micro-ondas se tornou uma alternativa atraente para os laboratórios de geoquímica, devido a sua rapidez, menor consumo de reagentes e alta eficiência na digestão de amostras. A análise de sílica reativa e alumina disponível consiste em um ensaio indispensável para a caracterização de bauxitas. Porém, o método tradicional é lento, moroso, e geralmente apresenta problemas de vazamento da solução digestora, causado pelo desgaste da rosca do reator. Portanto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um método para a determinação de sílica reativa e alumina disponível utilizando a digestão em forno de micro-ondas. Os resultados indicaram que a digestão em forno de micro-ondas é mais rápida em comparação com o método convencional e possui boa precisão (RSD<3%), apesar de ainda necessitar de otimização das condições de digestão para atingir exatidão satisfatória.

Palavras-chave: bauxita; alumina disponível; sílica reativa; micro-ondas.

Abstract

The wet chemical analysis of mineral samples generally employs a previous step of solubilization of the sample constituents, which is called sample digestion. In recent decades, the microwave oven has become an attractive alternative for geochemistry laboratories, due to its speed, lower consumption of reagents, and high efficiency in sample digestion. The analysis of reactive silica and available alumina is indispensable for the characterization of bauxites. However, the traditional method is time-consuming and generally presents problems with leakage of the digestion solution, caused by damage to the reactor screw. Therefore, the objective of this work was to develop a method for the determination of reactive silica and available alumina using digestion in a microwave oven. The results indicated that microwave oven digestion is faster compared to the conventional method and has good precision (RSD<3%), although it still requires optimization of digestion conditions to reach satisfactory accuracy.

Keywords: bauxite; available alumina; reactive silica; microwave.

1. Introdução

A análise química de amostras minerais por via úmida geralmente emprega uma etapa prévia de solubilização dos constituintes da amostra, que é denominada digestão ou abertura da amostra. Neste processo de solubilização geralmente são utilizados ácidos, bases ou sais, juntamente com aquecimento a elevadas temperaturas, devido ao caráter refratário dos minerais (KRUG; ROCHA, 2016). Estudos indicam que cerca de 61% do tempo gasto e 30% dos erros em uma análise química estão associados à etapa de digestão. Esta etapa ainda representa de 70 a 95% de todo tempo gasto no processo analítico (ARRUDA; SANTELLI, 1997). O desafio torna-se ainda maior quando deseja-se dissolver seletivamente apenas parte da amostra a fim de realizar uma análise de especiação. Nas últimas décadas, o forno de micro-ondas se tornou uma alternativa atraente para os laboratórios de geoquímica, devido a sua rapidez de aquecimento, menor consumo de reagentes e alta eficiência na digestão de amostras (FLORES, 2014). Em sistemas fechados, maiores temperaturas de digestão são alcançadas quando comparadas com aquelas obtidas em sistemas abertos. Isso ocorre porque à medida que a mistura ácida é aquecida e seus vapores são liberados simultaneamente aos produtos gasosos de decomposição da amostra, a pressão interna do frasco aumenta, elevando então, a temperatura de ebulição dos ácidos e promovendo uma digestão mais eficiente e mais rápida (WHITTY-LÉVEILLÉ, 2016). Também, ocorrem menores riscos de: contaminação cruzada, perda dos analitos por projeção e de analitos voláteis. Apesar dessas vantagens, o uso do forno de micro-ondas é praticamente restrito aos métodos que necessitam de digestão completa da amostra para realização de análise química total. As análises de sílica reativa e alumina disponível consistem em ensaios indispensáveis para a caracterização de bauxitas. Nesta análise, o processo de lixiviação do alumínio por uma solução de NaOH é simulado em laboratório, empregando condições semelhantes ao processo Bayer, que é a rota comercial mais importante para a purificação da bauxita e produção de hidróxido de alumínio e óxido de alumínio (BUCHNER et al., 1989). A utilização da solução de NaOH se deve ao fato de os minerais portadores de alumínio gibbsita, boehmita e diásporo serem solúveis sob condições moderadas de pressão e temperatura, diferentemente dos demais constituintes da bauxita (ULLMANN, 1998). Porém, o método tradicional, que está implementado no CETEM, geralmente utiliza reatores de aço inox e aquecimento em estufa rotatória. Este método é lento, moroso, e geralmente apresenta problemas de vazamento da solução alcalina, causado pelo desgaste da rosca do reator. Portanto, a alternativa de substituir o método convencional por um novo método de digestão em forno de micro-ondas torna-se bastante atrativa a fim de reduzir o custo e o tempo de análise.

2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver um método para a determinação de sílica reativa e alumina disponível utilizando a digestão em forno micro-ondas, visando a substituição do método tradicional (processo Bayer).

3. Material e Métodos

Para a execução deste trabalho, 5 materiais de referência certificados (MRCs) de bauxita foram utilizados: BXGO-1, BXPA-2, BXSP-1, SG-042 e BXMG-6. Cada MRC foi digerido em triplicata utilizando forno de Micro-ondas da Anton Paar, modelo Multiwave Pro. Um espectrômetro de absorção atômica de chama (FAAS) da Varian, modelo 55B foi utilizado para as determinações de alumina disponível e sílica reativa.

O procedimento de digestão adotado foi baseado nas condições utilizadas na análise tradicional e que simulam o processo Bayer. Mediu-se exatamente 1,3000 g de cada amostra no vaso de reação do equipamento, onde foram adicionados 10,0 mL de solução de NaOH 102 g/L. O vaso de reação foi fechado e colocado no rotor NXF100. O rotor preenchido foi colocado no micro-ondas e submetido a uma rampa de aquecimento de 20 minutos até atingir 175°C, seguido de manutenção do patamar em 175°C por mais 30 minutos. Ao término da digestão, os vasos foram resfriados por 15 min até atingirem temperatura ambiente e toda mistura transferida para tubo de centrifuga. A mistura foi centrifugada a 4500 rpm, por 10 min e o licor sobrenadante transferido para balão volumétrico de 500 mL. O resíduo sólido remanescente no tubo foi lavado três vezes com solução de NaCl 1% m/v e, após nova centrifugação, as soluções de lavagem foram transferidas para o mesmo balão contendo o licor original. O volume do balão foi então completado com água deionizada e esta solução utilizada para a determinação de alumina disponível por FAAS. O resíduo sólido contido no tubo de centrifuga foi então dissolvido pela adição de 50 mL de solução de ácido nítrico 5% v/v e agitação mecânica por 10 minutos. Esta solução foi então filtrada e utilizada para a determinação de sílica reativa também por FAAS.

Após as análises, a exatidão do método foi medida para cada MRC pelo cálculo das recuperações analíticas. A recuperação pode ser calculada através da razão entre a média dos valores medidos de alumina disponível (Al_2O_3) e sílica reativa (SiO_2) e os respectivos valores de referência, presentes nos certificados de cada MRC. Neste trabalho, foram consideradas satisfatórias recuperações entre 95 e 105%. Já a precisão do método foi estimada pelo cálculo do desvio padrão relativo (RSD), todos os resultados o RSD estão inferior a 3% considerados satisfatórios.

4. Resultados e Discussão

As Tabelas 1 e 2 apresentam os resultados e as recuperações em % para a determinação de alumina aproveitável e sílica reativa por FAAS.

Tabela 1. Resultados analíticos para a determinação de alumina aproveitável por FAAS.

MRC	Medido (% Al ₂ O ₃)	Certificado (% Al ₂ O ₃)	Recuperação (%)	Desvio Padrão (%)	RSD (%)
BXGO-1	55,5	59,3 ± 0,5	93,6	0,38	0,69
BXPA-2	47,5	50,6 ± 0,4	93,8	0,27	0,58
BXMG-6	40,6	41,83 ± 0,3	97,1	0,52	1,3
BXSP-1	36,5	40,0 ± 0,3	91,4	0,11	0,30
SG-042	24,8	25,06 ± 1,4	98,6	0,30	1,2

Tabela 2. Resultados analíticos para a determinação de sílica reativa por FAAS.

MRC	Medido (% SiO ₂)	Certificado (% SiO ₂)	Recuperação (%)	Desvio Padrão (%)	RSD (%)
BXGO-1	0,59	0,52 ± 0,01	113	0,01	2,1
BXPA-2	4,8	4,2 ± 0,1	115	0,09	1,8
BXMG-6	1,19	1,063 ± 0,058	112	0,02	1,3
BXSP-1	10,0	7,8 ± 0,3	128	0,10	1,0
SG-042	10,4	9,55 ± 0,87	108	0,12	1,1

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 1, para alumina disponível, observa-se que recuperações satisfatórias (97,1 e 98,6%) foram obtidas apenas para os MRCs BXMG-6 e SG-042, respectivamente. Os demais materiais apresentaram recuperações acima de 91%, mas inferiores a 95%, o que foi considerado insatisfatório. Estes resultados indicam que uma pequena parte da alumina disponível não foi lixiviada nas condições experimentais testadas. Todas as recuperações calculadas para a sílica reativa variaram entre 108 e 128%, o que é considerado não satisfatório pelo critério adotado neste trabalho. Estes resultados mostram que uma quantidade maior de sílica está sendo dissolvida nas condições experimentais adotadas. Finalmente, todos os valores de RSD calculados foram satisfatórios, variando entre 0,30 e 2,1%, indicando que o método possui precisão adequada. Portanto, diante dos resultados obtidos, ficou evidente que o método proposto necessita de otimização dos parâmetros de digestão em relação ao tempo, temperatura e a concentração da solução de NaOH a fim de alcançar melhores exatidões, principalmente em relação à sílica reativa.

5. Conclusão

Um novo método de digestão em micro-ondas para a determinação de alumina disponível e sílica reativa foi avaliado. Os resultados obtidos indicaram que o método proposto possui precisão satisfatória (RSD<3%), mas não possui boa exatidão para a maioria dos MRCs testados. Portanto, o método será otimizado para alcançar uma melhor exatidão.

6. Agradecimentos

Ao meu orientador, Dr. Manuel Castro Carneiro, aos colaboradores Andrey Linhares e Kátia de Cássia B. Alexandre e a equipe Coami 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.

7. Referências Bibliográficas

ARRUDA, M.A.Z.; SANTELLI, R.E. Mecanização no preparo de amostras por micro-ondas: o estado da arte, Química Nova, v. 20, n. 6, 638-643, 1997.

BUCHNER, W.; SCHIELBS, R.; WINTER, G.; BUCHEL, K.H.; Industrial Inorganic Chemistry, VCH Publishers: New York, 1989, p.247-255.

FLORES, E.M.M. Microwave-Assisted Sample Preparation for Trace Element Determination, 1ª edição, Elsevier, Amsterdam, 2014.

KRUG, F.J.; ROCHA, F.R.P. Métodos de preparo de amostras para análise elementar, 1ª ed, EditSBQ, São Paulo, 2016.

ULLMANN'S. Encyclopedia – Industrial Inorganic chemistry and Products, Willey-VCH: Weiheim, 1998, v.1, 25-83.

WHITTY-LÉVEILLÉ, L. Développement d'une méthode d'analyse des éléments de terres rares (ETR) par ICP-MS/MS, Dissertação de mestrado, Programa de pós-graduação em engenharia de materiais e metalurgia, Universidade de Laval, Québec, 2016.

Estudo da extração de didímio em função do pH com D2EHPA 24%

Study of the extraction of didymium as function of pH with 24% D2EHPA

Isabella Teixeira Ribeiro de Oliveira
Bolsista PCI, Tec. Química.
Graduanda Bacharelado em Química, 8º período, IFRJ.

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

Marcelo De Luccas Dourado
Orientador, Eng. Químico, M. Sc.

Resumo

O presente estudo analisou o método de extração por solvente em bancada e batelada de Elementos Terras Raras (ETRs) usando o D2EHPA 24% em função do pH. Para tanto, comparou-se o percentual de extração dos elementos Neodímio (Nd), Praseodímio (Pr) e o Lantânio (La) em função do pH de equilíbrio.

Palavras-chave: elementos terras raras; pH; extração por solvente; percentual de extração.

Abstract

The present study analyzed the solvent extraction method in the bench and batch of Rare Earth Elements (REEs) using 24% D2EHPA as a function of pH. For this, the extraction percentage of the elements Neodymium (Nd), Praseodymium (Pr) and Lanthanum (La) was compared as a function of the equilibrium pH.

Keywords: rare earth elements; pH; solvent extraction; extraction percentage.

1. Introdução

Os Elementos Terras Raras (ETRs) são importantes para a sociedade moderna devido às suas aplicações na indústria de alta tecnologia e ao seu papel na transição energética, em busca cada vez maior por fontes mais limpas de energia. Eles são utilizados em dispositivos eletrônicos, além de serem usados para armazenar energia em baterias.^[1]

Os ETRs são um grupo de 17 elementos químicos, dos quais 15 pertencem ao grupo dos lantanídeos. Eles podem ser obtidos a partir de minerais e minérios, hoje sabe-se que não são raros e a abundância na litosfera é relativamente alta. Os ETRs são átomos quimicamente semelhantes entre si, o que torna a separação em seus óxidos individuais e puros um processo difícil e, por vezes, com uma eficácia limitada.^[2] Na série lantanídica os raios iônicos tendem a diminuir com o aumento do número atômico, gerando uma diferença de dureza entre os elementos. Esse fenômeno é denominado contração lantanídica e é a base para explicar os mecanismos presentes nos processos de separação. Dentre esses métodos, destaca-se a extração por solventes.

A extração por solvente é o método mais usado atualmente para a separação de ETRs. É um processo de equilíbrio no qual ocorre a transferência do metal da fase aquosa (licor) para uma fase orgânica (extratante).^[3] Visando a obtenção dos elementos terras raras (ETRs), em específico o Neodímio e o Praseodímio - conhecidos como didímio -, aplica-se esse método de extração. Neste trabalho foi realizado um estudo de extração do didímio usando o extratante D2EHPA em função do pH. A definição de um pH subsidiará futuros estudos de extração tanto em escala batelada quanto em fase contínua.

2. Objetivos

Estudar o sistema de separação do didímio e o lantânio em função do pH com D2EHPA 24%.

3. Material e Métodos

Extração por solvente em bancada e batelada

Uma solução de D2EHPA 24% em isoparafina (v/v) foi utilizada como fase orgânica em todo o ensaio. Foi preparada uma solução de licor contendo 10 g L⁻¹ de Neodímio (Nd), 3,5 g L⁻¹ de Praseodímio (Pr) e 31 g L⁻¹ de Lantânio (La) em pH 0,5. Toda a extração foi de um único contato realizada em batelada em um reator contendo o mesmo volume de licor e fase orgânica. Agitou-se o sistema por 5 minutos a 1.000 rpm com impelidor de pá inclinada. Após 3 min do sistema em repouso, mediu-se o pH de equilíbrio. O ajuste do pH foi feito pela adição de NaOH 10 M. Ao longo do experimento, as alíquotas da fase aquosa foram retiradas em diferentes valores de pH de equilíbrio para análises químicas.

Análise química e cálculos

Após o término do ensaio, as amostras foram quantificadas para determinar o pH de equilíbrio e o teor de ETR no refinado. O pH foi determinado por titulação ácido-base, enquanto o teor de Nd e Pr foi determinado por espectroscopia no UV-Vis. O teor de Lantânio foi obtido por diferença do teor de ETR total, que foi determinado por titulação complexométrica com EDTA. Em seguida, calculou-se o percentual de extração usando a Equação (1):

Onde C^o representa a concentração inicial do metal na solução aquosa e C a concentração final do mesmo metal na solução aquosa e i representa os metais de interesse: Nd, Pr e La.

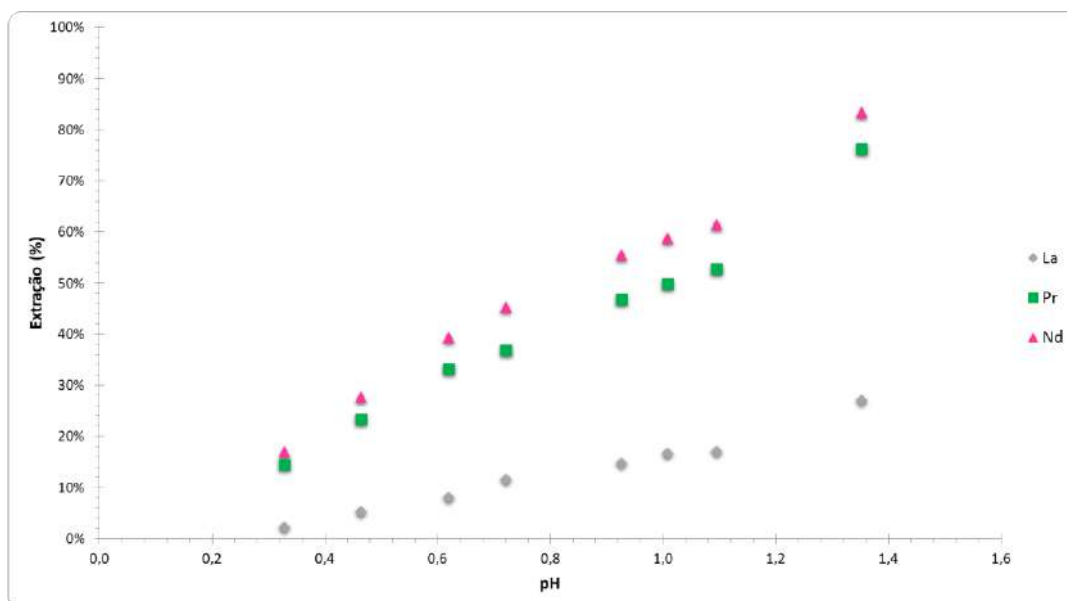
$$\% \text{ Extração} = \frac{C^o_i - C_i}{C^o_i} \quad (1)$$

4. Resultados e Discussão

Neste estudo, observou-se a importância do pH para a extração dos elementos terras raras (ETRs) leves. Com o aumento do pH, notou-se um aumento no percentual de extração (Figura 1). Esse fato era esperado pois houve o deslocamento da reação de extração da esquerda para a direita (Equação 2).



Além disso, pode-se destacar que o Nd teve maior percentual de extração em relação aos outros metais. Analogamente, o Pr teve maior percentual de extração do que o La. Dessa forma, inferiu-se que a ordem de afinidade do D2EHPA pelos ETR é Nd > Pr > La. De fato, esse efeito ocorre devido à contração lantanídica, que é a diminuição do raio iônico com o aumento do número atômico. Por fim, uma possível separação entre o didímio e o La ocorre em pH próximo de 1,0. Nessa condição, a extração de didímio atinge uma marca heurística de 50%, enquanto a extração do outro elemento fica em torno de 15%. Logo, a fase orgânica fica enriquecida em didímio, enquanto a fase aquosa fica enriquecida em La. Com a definição do pH 1,0, futuros estudos em batelada serão conduzidos de modo a caracterizar completamente o sistema de extração La- Pr-Nd. Esses estudos servirão de base para o projeto de uma mini planta piloto de extração por solventes.



5. Conclusão

Neste estudo, mostrou-se que a afinidade do extratante pelos ETRs leves segue a ordem $Nd > Pr > La$. Além disso, verificou-se que o pH é um parâmetro importante a ser considerado na extração por solventes. Uma possível escolha de acidez do circuito de extração é $pH = 1,0$ e, nessa condição, pelo menos 50% do didímio é extraído.

6. Agradecimentos

Agradeço ao MCTI e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa. Aos colaboradores do CETEM e aos meus orientadores Ysrael M. Vera e Marcelo D. L. Dourado.

7. Referências Bibliográficas

ZHANG, Jack; ZHAO, Baodong; SCHREINER, Bryan. Separation hydrometallurgy of rare earth elements. 2016.

GUPTA, Chiranjib Kumar; KRISHNAMURTHY, Nagaiyar. Extractive metallurgy of rare earths. **International materials reviews**, v. 37, n. 1, p. 197-248, 1992.

RITCEY, Gordon M.; ASHBROOK, A. W. Solvent extraction: principles and applications to process metallurgy. 1979.

Educação ambiental em territórios com mineração: Abordagem ecossistêmica

Environmental education at the mining territories: Ecosystemic approach

João Marcelo Quintiliano Ramos

Bolsista PCI, Cientista Ambiental

Zuleica Carmen Castilhos

Supervisora, Bioquímica, D.Sc.

Resumo

Em janeiro de 2019 houve o rompimento da Barragem I, da mineradora Vale S.A., na cidade de Brumadinho (MG), sendo que as barragens IV e IV-A, a jusante, também se romperam, gerando um desastre que causou o óbito imediato de 272 pessoas, mortandade da fauna terrestre e aquática, além da contaminação aguda e crônica dos ecossistemas e a biota local. A população de Brumadinho anseia em compreender os riscos crônicos aos quais estão submetidos. Esta pesquisa tem como objetivo geral avaliar os impactos ocasionados pela instalação, presença e descomissionamento da mineração na qualidade de vida das populações e sobre o meio ambiente. Promovendo também, em interação dinâmica com as comunidades residentes, a divulgação científica para que grupos vulnerabilizados possam se apropriar do conhecimento produzido e aportar seus conhecimentos e perspectivas sobre a sua realidade. Dentre os objetivos da pesquisa está a avaliação do impacto ambiental e social nos estudos de caso "1-Rompimento de barragens de mineração /Barragem I da VALE S.A, em Brumadinho" e "2- Territórios em conflito com a mineração" com a produção de materiais didáticos, em uma linguagem acessível aos diversos níveis educacionais. Para tanto, a fim de compreender-se de melhor maneira, a realidade na qual os diversos grupos sociais estão inseridos e os efeitos do desastre, a pesquisa contará como metodologia norteadora da "Abordagem Ecossistêmica". A análise se dará através de um prisma transdisciplinar, capaz de compreender a interação das variáveis sociedade, saúde e ambiente.

Palavras-chave: abordagem ecossistêmica, mineração, social, território, transdisciplinaridade.

Abstract

In January 2019, Dam I of mining company Vale S.A. burst in the city of Brumadinho (MG). Dams IV and IV-A downstream also breaking. It caused the immediate death of 272 people, the death of terrestrial and aquatic fauna, as well as acute and chronic contamination of ecosystems and the local biota. The population of Brumadinho is keen to understand the chronic risks to which they are subjected. The general aim of this research is to assess the impacts of the installation, presence, and decommissioning of mining on the quality of life of the population and on the environment. It also promotes scientific dissemination in dynamic interaction with resident communities, so that vulnerable groups can take ownership of the knowledge produced and contribute their knowledge and perspectives on their reality. One of the research objectives is to assess the environmental and social impact of the case studies "1-Mining dam collapse/Dam I at VALE S.A. in Brumadinho" and "2-Territories in

conflict with mining" with the production of teaching materials in a language accessible to the various educational levels. To this end, to better understand the reality in which the various social groups are inserted and the effects of the disaster, the research will rely on the "Ecosystem Approach" as its guiding methodology. The analysis will be carried out through a transdisciplinary prism, capable of understanding the interaction among society, health and the environment.

Keywords: ecosystemic approach, mining, social, territory, transdisciplinary.

1. Introdução

As atividades produtivas, em especial a mineração, ocorrem dentro de uma dinâmica específica de relações entre a esfera do poder econômico da empresa e a esfera do poder político local, e entre o mundo da produção e da vida social. Os impactos ambientais e à saúde humana devem ser observados nesta complexidade. O enfoque Ecosistêmico, que é fruto de preocupações práticas, é antropocêntrico e alinhado ao desenvolvimento sustentável.

Com isso, a seguinte pesquisa trará como metodologia norteadora a "Abordagem Ecosistêmica". Sob uma perspectiva transdisciplinar, essa metodologia busca realizar a análise do campo social e ambiental, de forma que possa ser compreendido como os fatores ambientais podem interferir na saúde humana. Segundo Lebel (2003) "o enfoque transdisciplinar capacita os pesquisadores de diferentes disciplinas a desenvolverem uma perspectiva comum, enquanto conservam a riqueza e a força de suas respectivas áreas de conhecimento." A utilidade da 'Abordagem Ecosistêmica' é tornar possível a visão holística diante de um cenário de crise, como será analisado no Estudo de Caso do desastre da Barragem I, em Brumadinho (MG). Através disso, a metodologia busca, segundo Minayo (2002), "desenvolver novos conhecimentos sobre a relação saúde & ambiente, em realidades concretas, de forma a permitir ações adequadas, apropriadas e saudáveis das pessoas que aí vivem."

Conforme observado, para um melhor conhecimento do cenário de crise, será necessário o uso desta metodologia para a tomada de decisões futuras a respeito de resoluções de conflitos socioambientais. De acordo com, AUGUSTO & MERTENS (2018) "a abordagem ecosistêmica (é requerida) não apenas em relação à pesquisa, mas também nas intervenções socioambientais necessárias à restauração da vida e da saúde em toda a região acometida." Diversas pesquisas revelaram um vertiginoso aumento nos níveis de contaminação pelos rejeitos do minério e outras fontes a jusante da BI, em partes do ecossistema local, causando um prejuízo não só ao meio ambiente físico e à biota em si, mas a vida das populações que dependem do equilíbrio ecológico para a sua subsistência e qualidade de vida.

2. Objetivos

O objetivo geral deste projeto é avaliar os impactos da instalação, presença e descomissionamento da mineração sobre a qualidade de vida das populações e sobre o meio ambiente, abordando aspectos que revelem a dinâmica das relações de poder estabelecidas nestes territórios.

2.1. Objetivos específicos

a) Desenvolver material técnico-científico pedagógico para diferentes níveis de conhecimento e formação do fundamental ao superior, bem como materiais que abordem uma linguagem apropriada às demais comunidades, utilizando abordagem ecossistêmica em territórios com mineração, para contribuir com processos emancipatórios da sociedade civil;

b) Aplicação em estudos de caso:

1- Rompimento de barragens de mineração (Barragem I da VALE S.A, em Brumadinho).

2- Territórios em conflito com a mineração.

3. Material e Métodos

A abordagem ecossistêmica articula os campos da saúde & ambiente, para propostas de ações transformadoras, baseando-se em 3 pilares metodológicos: a transdisciplinaridade, a participação e a equidade.

Complementar a proposta metodológica da “Abordagem Ecossistêmica”, à medida que o projeto se propõe ao diálogo com as comunidades atingidas pelo desastre da Barragem I, pretende-se utilizar como ferramentas as abordagens epistemológicas da: “pesquisa-ação”, “pedagogia do oprimido”, “ecologia de saberes” e a “educação ambiental emancipatória”.

Sob perspectiva da pesquisa-ação, há busca de uma interação direta com os grupos, de forma que eles tenham uma participação plena em todas as etapas do projeto, visando o protagonismo social. De acordo com SANTOS (2002) “nessa orientação de pesquisa, os interesses científicos e sociais estão articulados para produzir conhecimentos necessários aos participantes”. Neste projeto será buscado proporcionar a participação e equidade, pela escuta atenta das comunidades.

Entendendo-se que, por muitas vezes, os métodos adotados pela academia na busca de “educar” têm se tornado ineficazes. Isto porque utilizam métodos tradicionais, seguindo a lógica de uma educação na qual somente a instituição é considerada detentora do saber, (FREIRE, 1987), onde, “na visão “bancária” da educação, o “saber” é uma doação dos que se julgam sábios aos que julgam nada saber.” Com isso, perpetua-se o conceito de “educação bancária”, elucidado por Paulo Freire, no qual, o sujeito (educando) se torna mero objeto de depósito de conhecimento, porém sem qualquer protagonismo ou criticidade. Segundo FREIRE (1987):

Em lugar de comunicar-se, o educador faz “comunicados” e depósitos que os educandos, meras incidências, recebem pacientemente, memorizam e repetem. Eis aí a concepção “bancária” da educação, em que a única margem de ação que se oferece aos educandos é a de receberem os depósitos, guardá-los e arquivá-los.

Em função da promoção do diálogo com as comunidades impactadas, a pesquisa pretende com isso, construir uma narrativa em conjunto com as comunidades em protagonismo. De forma que o seu entendimento sobre o mundo e sua forma diferenciada de epistemologias sejam valorizados ao ponto que ocorra um aprendizado mútuo, a partir do diálogo da academia com as populações. Segundo KASSIADOU (2018) “os grupos mais vulnerabilizados frente aos impactos ambientais produzem desobediências epistemológicas, categoria esta que Mignolo (2008), propõe, e que alicerçam outra educação, específica e diferenciada.” Através disso, será permitido o entendimento a respeito dessa própria educação emergente dos territórios vulnerabilizados, em função da construção de uma Ecologia de Saberes ao qual, vislumbra a uma Educação Ambiental Emancipatória, a qual emerge das comunidades atingidas. Segundo Santos (2002):

Esta Ecologia de Saberes permite não só superar a monocultura do saber científico, como a ideia de que os saberes não científicos são alternativos ao saber científico, mas também parte em valorizar as diversas epistemologias do mundo, reconhecendo a multiplicidade de outras formas de produção e compartilhamento de conhecimentos, se tratando assim, de uma proposta que visa a descolonização do pensamento e a interconexão dos diversos saberes e conhecimentos do mundo.

Como forma de colaborar na compreensão da realidade vivida pelas populações bem como na garantia de direitos, a ferramenta da Educação Ambiental emancipatória trará insumos para proporcionar a equidade (LOUREIRO et al., 2015), concebendo uma formação emancipatória que possa apostar em processos de politização para dar sentido às abordagens que incorporem práticas de denúncia de violação do direito ambiental.

Após o diálogo com as comunidades, serão produzidos materiais pedagógicos com linguagem acessível e adequada, a partir de documentação técnico-científica gerada por estudos ecossistêmicos de impactos ambientais e à saúde humana pelo rompimento da BI da VALE S.A em Brumadinho, visando apresentação às comunidades atingidas e a outras partes interessadas. Posteriormente, serão escolhidos outros estudos de caso em territórios com mineração, identificando os conflitos na instalação, presença ou no fechamento da mina, e nas ameaças de rompimento de barragens.

3.1. Metas a atingir

Em função do projeto estar em etapa inicial, até o presente momento foi feito um levantamento bibliográfico sobre o fundamento teórico, para dar consistência à análise crítica dos estudos que abordam os impactos ambientais e sociais utilizando a metodologia Ecosistêmica. E também, sobre as bases pedagógicas (pesquisa-ação, pedagogia do oprimido, ecologia de saberes e educação ambiental emancipatória). Literatura técnico-científica aborda estudos sobre os impactos ambientais e sociais provocados pelo rompimento da BI de rejeitos da mineração de ferro da VALE S.A em Brumadinho. A integração destes estudos irá nortear os próximos passos, onde estão programadas as seguintes ações: comunicação inicial com as lideranças locais; visita às comunidades procurando obter um diálogo a respeito do impacto das atividades mineradoras no território; produção de material didático para apresentação às comunidades locais e trabalho de campo para a coleta de dados de forma a complementar lacunas, e produção de relatório sobre as atividades realizadas.

Ao final do trabalho se espera êxito na produção de material didático para apresentação às comunidades atingidas e outras partes interessadas nos impactos ambientais causados pelo rompimento da B1. A metodologia proposta poderá ser expandida para outros municípios brasileiros com presença de mineração em seus territórios, providenciando conhecimento de forma ágil, contribuindo na prática com processos emancipatórios da sociedade civil.

4. Resultados

No momento ainda está em curso o estudo da literatura obtida na revisão bibliográfica sobre os impactos do rompimento da BI em periódicos nacionais e internacionais, e leitura dirigida sobre a abordagem ecosistêmica e sobre os fundamentos pedagógicos (pesquisa-ação, pedagogia do oprimido, ecologia de saberes e educação ambiental emancipatória).

Sabe-se que em janeiro de 2019 houve o rompimento da Barragem I, da mineradora Vale S.A., na cidade de Brumadinho (MG), sendo que as barragens IV e IV-A, a jusante, também se romperam, gerando um desastre que causou o óbito imediato de 272 pessoas, mortandade da fauna terrestre e aquática, além da contaminação aguda e crônica dos ecossistemas e a biota local (LOURENÇO e CASTILHOS, 2020). O rompimento destas barragens de mineração de ferro provocou um intenso impacto negativo sobre o meio ambiente e causou um trauma na sociedade local. Parte desses impactos se refletiram na qualidade e disponibilidade da água, perda de áreas verdes e do solo natural, alteração morfológica nos cursos d'água e a mortandade da fauna aquática e terrestre (FEAM, 2020). A população, por sua vez, é vítima das consequências desse desastre que alterou não apenas seu cotidiano, mas seu modo de vida.

5. Conclusão

Espera-se dar prosseguimento às etapas planejadas no presente projeto, com a realização de trabalho de campo para desenvolver uma relação com as populações locais e para o desenvolvimento de material

pedagógico no contexto real da comunidade, de forma que o conhecimento científico venha de fato, dialogar com a população residente nos territórios com mineração.

6. Agradecimentos

O autor agradece ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela infraestrutura, ao Programa Institucional de Bolsa de Capacitação Institucional – PCI/CNPq e pela concessão da bolsa, à supervisora Dra. Zuleica Carmen Castilhos.

7. Referências Bibliográficas

AUGUSTO, L.G.S.; MERTENS, F. Abordagens ecossistêmicas em saúde, ambiente e sustentabilidade: avanços e perspectivas/ Ecosystem approaches to health, environment and sustainability: advances and perspectives. Sustentabilidade em Debate – Brasília, v. 9, n.1, p. 16-22, abril/2018.

FEAM. Caderno 1 ano – Rompimento das Barragens da VALE em Brumadinho. Disponível em: <http://repositorioigam.meioambiente.mg.gov.br/handle/123456789/3844> Acesso em: novembro 2023.

FREIRE, Paulo. Pedagogia do oprimido. 17. ed. Rio de Janeiro: Paz e Terra, 1983. Disponível em: <https://cpers.com.br/wp-content/uploads/2019/10/Pedagogia-do-Oprimido-Paulo-Freire.pdf> Acesso em: Novembro, 2023.

LOURENÇO, R.S.; CASTILHOS, Z.C.; CESAR, R.G. 2020. **Avaliação ecotoxicológica da lama oriunda do rompimento de Barragem de mineração, em Brumadinho (MG)**. Anais da XXVIII Jornada de iniciação científica do CETEM, in press.

LEBEL, J. **Salud: un enfoque ecossistêmico**. Bogotá, Colômbia: Alfaomega Colombiana, S.A, 2003, 89p.

LOUREIRO, F. et al. (Orgs.). **Pensamento Ambientalista numa sociedade em crise**. Macaé: Editora NUPEM, 2015.

MINAYO, M.C. de Souza. **Enfoque Ecossistêmico de Saúde e Qualidade de Vida**. In: Saúde e Ambiente Sustentável: Estreitando nós. (Maria Cecília de Souza Minayo e Ary Carvalho de Miranda, org.). Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 2002, p.173-189.

SANTOS, B. S. – **Para uma sociologia das ausências e uma sociologia das emergências**. Revista Crítica de Ciências Sociais - Faculdade de Economia da Universidade de Coimbra e Centro de Estudos Sociais, Coimbra, Portugal, 2002. Disponível em: http://www.boaventuradesousasantos.pt/media/pdfs/Sociologia_das_ausencias_RCCS6.

KASSIADOU, A. et. al. (Orgs.). **Educação Ambiental desde El Sur**. Macaé: Editora NUPEM, 2018.

___MIGNOLO, W. D. **Desobediência epistêmica: a opção descolonial e o significado de identidade em política**. Caderno de Letras da UFF, Dossiê Literatura, Língua e Identidade, Tradução de Ângela Lopes Norte, Niterói, n. 34, p. 287-324, 2008.

Análise de características tecnológicas de amostras de quartzito utilizadas como rochas ornamentais

Analysis of technological characteristics of quartzite samples used as dimension stone

Larissa Soares Silva

Bolsista DE, Técnica em Mineração

Elton Souza dos Santos

Supervisor, Químico, M. Sc.

Resumo

Neste estudo, foram analisadas duas amostras de quartzito, denominadas comercialmente como Waya e Perla Santana, com o objetivo de avaliar suas propriedades físicas e mecânicas em conformidade com a norma ABNT NBR 15.844:2015. Através de ensaios padronizados, incluindo análise petrográfica, densidade aparente, porosidade, absorção de água, resistência à compressão uniaxial, resistência ao impacto de corpo duro e desgaste Amsler, identificamos que a amostra Waya apresentou maior resistência e densidade em comparação com Perla Santana. Ambas as amostras atenderam aos requisitos da norma, tornando-as aptas para uso como rochas ornamentais em revestimentos de edificações. Contudo, ressalta-se a necessidade de verificar o estado físico das rochas antes da aplicação para garantir sua integridade e desempenho adequado.

Palavras-chave: NBR 15844, caracterização tecnológica, rochas de revestimento.

Abstract

In this study, two samples of quartzite, commercially known as Waya and Perla Santana, were analyzed with the aim of evaluating their physical and mechanical properties in accordance with the ABNT NBR 15.844:2015 standard. Through standardized tests, including petrographic analysis, apparent density, porosity, water absorption, uniaxial compression resistance, hard body impact resistance and Amsler wear, we identified that the Waya sample presented greater strength and density compared to Perla Santana. Both samples met the requirements of the standard, making them suitable for use as ornamental rocks in building coverings. However, the need to check the physical state of the rocks before application is highlighted to ensure their integrity and adequate performance.

Keywords: NBR 15844, technological characterization, covering rocks.

1. Introdução

O Brasil é quarto produtor mundial de rochas ornamentais e o estado do Espírito Santo é responsável por mais de 81% da exportação no país (ABIROCHAS, 2023). Dentre as rochas mais exportadas, o quartzito se destaca por ser uma rocha metamórfica amplamente conhecida por sua beleza natural e por sua resistência (DORIGO, 2023). A determinação das propriedades das rochas é realizada por meio da execução de ensaios normatizados que objetivam a obtenção dos parâmetros petrográficos, físicos e mecânicos característicos, cuja análise permite a recomendação do uso mais adequado no revestimento de edificações, bem como subsidiar a elaboração de projetos arquitetônicos. No Brasil, os principais ensaios de caracterização tecnológica estão normalizados através da ABNT NBR 15.845:2015 (CASTILHO, 2018).

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi analisar as características tecnológicas de duas amostras de quartzito, denominadas comercialmente de Waya e Perla Santana, e comparar seus resultados com os valores preconizados pela ABNT NBR 15.844:2015, que especifica as características físicas e mecânicas requeridas para rochas designadas comercialmente como granitos.

3. Material e Métodos

Foram realizados os seguintes ensaios: Análise petrográfica, que determina a classificação de rocha com base em sua composição mineralógica e estrutural; Densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água, que proporcionam uma noção das micro descontinuidades ou microfraturamento presentes na rocha, permitindo assim avaliar, indiretamente, o estado de alteração e de coesão das rochas; resistência à compressão uniaxial, que determina a capacidade de uma rocha resistir à aplicação de força em uma única direção, sem sofrer ruptura; resistência ao desgaste amsler, que determina a resistência de uma rocha resistir ao desgaste causado por atrito e fricção; e resistência ao impacto de corpo duro, que se refere à capacidade de um material suportar impactos de um objeto duro sem se romper. Os procedimentos adotados para determinação de cada ensaio seguiram conforme descrito em cada norma.

4. Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados dos ensaios de caracterização tecnológica obtidos pelas amostras estudadas.

Tabela 1. Resultados de caracterização tecnológica das amostras Waya e Perla Santana.

Nome comercial	Densidade Aparente (kg/m ³)	Porosidade Aparente (%)	Absorção de Água (%)	Compressão uniaxial (Mpa)	Desgaste (mm/1000 m)	Impacto de corpo duro (m)
Waya	2700	0,37	0,13	219,68	17,47	0,57
Perla Santana	2630	0,43	0,16	134,47	13,22	0,67
Valores limitrofes	Mín: 2500	Máx: 1,0	Máx: 0,4	Mín: 100	Mín: 1,0	Máx: 0,4

Na análise petrográfica, os minerais principais encontrados na amostra de quartzito Waya foram quartzo e ortopiroxênio, além de zircão, goethita e minerais opacos como minerais acessórios. Na amostra de quartzito Perla Santana, o mineral essencial foi o quartzo, com presença de minerais opacos, muscovita, zircão e rutilo como minerais acessórios. Ao comparar os resultados de caracterização tecnológica das amostras entre si, nota-se que a amostra de quartzito Waya apresentou valores superiores de resistência à compressão uniaxial, desgaste amsler e impacto de corpo duro, além de maior densidade aparente e menores valores de porosidade e absorção de água. Rodrigues et al. (2018), ao realizar a caracterização tecnológica de rocha pegmatítica visando sua utilização como rocha ornamental, encontrou valores semelhantes aos resultados obtidos para as amostras Waya e Perla Santana, com exceção de valores de desgaste, que ficaram abaixo do esperado. Ao comparar os resultados obtidos com a NBR 15.844 (ABNT, 2015), percebe-se que ambas as amostras atenderam aos requisitos exigidos pela norma e, com isso, estão aptas a serem utilizadas como rochas com fins ornamentais como, por exemplo, em acabamentos de superfícies, especialmente em pisos, fachadas e em obras de construção civil.

5. Conclusão

As amostras Waya e Perla Santana atenderam aos requisitos exigidos pela norma para fins ornamentais. Entretanto, vale salientar que mesmo atendendo esses requisitos, antes de se fazer a aplicação das rochas nos locais desejados, deve-se verificar o seu estado físico, pois caso apresente alguma alteração em sua superfície ou estrutura, haverá interferência nos valores e nas condições das rochas.

6. Agradecimentos

Agradeço a FACC pela bolsa concedida, ao meu orientador, ao CETEM pela infraestrutura e a todos que me ajudaram de alguma forma na elaboração deste trabalho.

7. Referências Bibliográficas

ABIROCHAS. Balanço das exportações e importações de rochas ornamentais no 1º semestre de 2023. 2023. Disponível em: https://abirochas.com.br/wp-content/uploads/2022/01/Informe-06_2023-Balanc%CC%A7o-1_1_semestre-2023.pdf. Acesso em 15 set. 2023.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 15844: Rochas para revestimento — Requisitos para granitos. Rio de Janeiro, 2015.

CASTILHO, E.D.F. Caracterização tecnológica de rochas ornamentais: práticas laboratoriais. Edifes, 2018.

RODRIGUES, A.S.; BARROS, M.L.S.C.; FRANCO, R.; OLIVEIRA, F.M.C.; VASCONCELOS, S.L.D. Caracterização tecnológica de rocha pegmatítica visando sua utilização como rocha ornamental. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 15, n. 4, p. 434-440, 2018.

DORIGO, W.F.G. **Análise integrada de variáveis operacionais e técnicas de impermeabilização de rochas ornamentais do tipo quartzito**. 2023. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

Possibilidades de investimento no desenvolvimento sustentável do município de Parauapebas (PA)

Investment possibilities in the sustainable development of the Parauapebas city (PA)

Layza da Rocha Soares
Bolsista PCI, Economista, D.Sc.

Fabio Giusti Azevedo de Britto
Supervisor, Geógrafo, D. Sc.

Resumo

Este trabalho tem como objetivo investigar a trajetória de indicadores socioambientais e de arrecadação da Compensação Financeira pela Exploração Mineral (CFEM) do município de Parauapebas no Pará, como uma fonte de recursos relevante para elaboração de políticas públicas voltadas ao desenvolvimento sustentável municipal. Os resultados apontam que em 2021, 85% da população parauapebense não possuía acesso ao esgotamento sanitário e que a taxa de desmatamento anual do município cresceu 1047% entre os anos de 2010 e 2022. Essas evidências apontam a necessidade de ampliação de políticas públicas para o desenvolvimento socioambiental da população, que podem ser financiadas através da arrecadação crescente da CFEM pelo município.

Palavras-chave: desenvolvimento sustentável; minério de ferro; CFEM.

Abstract

This work aims to investigate the trajectory of socio-environmental indicators and of Financial Compensation for Mineral Exploration (CFEM) in the Parauapebas city of the Pará State, as a relevant source of resources for the elaboration of public policies for sustainable development. The results indicate that in 2021, 85% of the Parauapebense population did not have access to sanitation and that the municipality's annual deforestation rate grew 1047% between the years 2010 and 2022. This evidence points to the need to expand public policies for the socio-environmental development of the population, which can be financed by increasing CFEM revenues by the municipality.

Keywords: sustainable development; iron ore; CFEM.

1. Introdução

Desde a década de 1970, as preocupações, políticas e acordos internacionais para resolver as pressões ambientais decorrentes da expansão da atividade econômica se tornaram cada vez mais frequentes. Essas pressões são retratadas através da: poluição acentuada, rápida extração e transformação de recursos naturais, desmatamento acelerado, aquecimento global, entre outros. Nesse mesmo período, observa-se também um crescimento econômico mundial sem precedentes acompanhado pelo aumento da desigualdade social (UNEP, 2011; OCDE, 2012; WORLD BANK, 2020).

As questões ambiental e social são consideradas como parte de uma mesma problemática em discussões internacionais, uma vez que para resolver os problemas ambientais, necessariamente, precisa-se reparar a desigualdade social – de acesso aos serviços básicos como água e esgotamento sanitário, de exposição a diferentes formas de contaminação ambiental, entre outros.

A produção de minério de ferro no Brasil tem contribuído substancialmente para o equilíbrio da balança comercial e para o crescimento econômico de diferentes municípios no país. De acordo com os dados de Comexstat (2022) esse recurso não renovável representou 15,9% do valor total dos produtos exportados pelo país em 2021 (seguido pelo grão de soja que foi de 13,8%). Além disso, foram arrecadados através da Compensação Financeira pela Exploração Mineral (CFEM) de minério de ferro 2,4 bilhões no mesmo ano.

Compreende-se que a exploração e transformação do minério de ferro pode estar relacionada a diferentes tipos de impactos socioambientais negativos, todavia sua produção contribui para o crescimento econômico e pode possibilitar maior distribuição de renda. Se a produção desse recurso natural ocorrer com uma gestão mais sustentável e sua transformação com maior geração de valor agregado, aumentam as possibilidades de gerar amplos benefícios para população.

Nesse sentido, diante desse *trade-off* existente entre crescimento econômico e impactos socioambientais negativos, este trabalho propõe-se a investigar a trajetória de indicadores socioambientais e de arrecadação da (CFEM) do município de Parauapebas no Pará, como uma fonte de recursos relevante para elaboração de políticas públicas voltadas ao desenvolvimento sustentável municipal.

2. Objetivos

Este trabalho pretende analisar o desempenho de indicadores socioambientais do município de Parauapebas (PA), bem como apresentar a trajetória de arrecadação da CFEM pelo município para o período de 2010 a 2021. E assim averiguar possibilidades de contribuição da exploração de minério de ferro para o desenvolvimento sustentável do município.

3. Material e Métodos

Para atingir o objetivo proposto serão construídos indicadores que caracterizam a qualidade de vida da população do município de Parauapebas, de saneamento e suas condições ambientais.

O primeiro indicador será o acesso da população (total e urbana) ao esgotamento sanitário para o período de 2010 a 2021. Refere-se à parcela da população que é atendida por rede coletora e fossa séptica. Os dados foram extraídos do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS, 2023).

O segundo compreende a taxa de desmatamento da Amazônia legal em Parauapebas, que corresponde ao aumento acumulado da área desmatada medido em km²/ano, para o período entre 2010 e 2022. A variação da taxa de desmatamento anual foi extraída do projeto de monitoramento da Floresta Amazônica brasileira por satélite - PRODES do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

Já o indicador de arrecadação da CFEM, para os anos entre 2010 e 2021, é proveniente da Agência Nacional de Mineração (ANM, 2023). Também foram utilizados dados da população residente total e urbana do município analisado e do Índice Nacional de Preços ao Consumidor Amplo (IPCA) para deflacionar os valores arrecados da CFEM. Ambos os dados foram extraídos do IBGE (2023).

4. Resultados e Discussão

Devido à característica de recurso natural não renovável do minério de ferro e por ser uma das *commodities* mais comercializáveis do Brasil e do mundo, a relação de sua mineração com os seus territórios deve ser planejada sob uma perspectiva temporal que inclua o período de (e pós) exploração para garantir a equidade inter-geracional na partilha da renda proveniente da produção.

Além disso, o planejamento deve minimizar os impactos da instabilidade da renda mineral, tanto pela volatilidade dos preços das *commodities* minerais, quanto pela deterioração dos termos de troca entre os mercados (economias produtoras de *commodities* x economias desenvolvidas). Bem como promover a diversidade econômica e produtiva, de modo a garantir a sustentabilidade econômica dos municípios produtores no período pós-exploração.

Uma forma de contribuir para a sustentabilidade não só econômica como também socioambiental dos municípios é através da utilização da Compensação Financeira pela Exploração Mineral (CFEM). No Brasil, a CFEM é a forma jurídica dos royalties sobre a exploração mineral, que foi instituída e regulamentada pelas Leis nº 7.990 de 1989, nº 8.001 de 1990 e nº 13.540 de 2017. Trata-se de uma contrapartida dos entes privados pela exploração econômica de um bem público. Em outras palavras, corresponde a uma receita patrimonial do Estado brasileiro, que envolve um pagamento pela exploração do patrimônio público da União.

De acordo com a Lei 13.540 de 2017, a arrecadação da CFEM é distribuída da seguinte forma: 15% para os Estados; 60% para os municípios produtores; 7% para Agência Reguladora do Setor (ANM); 1% para o Fundo Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FNDCT); 0,2% para o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), 15% para Municípios que forem afetados pela atividade de mineração se a produção não ocorrer em seus territórios e; 1,8% para o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

A CFEM é um instrumento através do qual o Estado pode acessar uma parte da riqueza nacional relativa a um patrimônio que se reduz na medida em que é explorado, como no caso do minério de ferro. Ela tem um grande

potencial econômico e fiscal no presente, como receita direta para equilibrar os orçamentos municipais e propiciar o financiamento de políticas públicas para o desenvolvimento sustentável, que contribua para uma maior geração de valor da produção mineral, promova o bem-estar da população e reduza diferentes impactos ambientais. E no futuro, ela também possui um potencial para garantir estratégias de longo prazo, como por exemplo para:

- Diversificação produtiva e econômica (local/regional);
- Investir em bens de capital que garantam o aumento do padrão de vida das populações;
- Ampliar a participação da sociedade (dos territórios), no planejamento público e uso dessa renda, entre outros.

No Brasil, em 2021, 84,6% da arrecadação da CFEM foi proveniente da exploração de minério de ferro. A arrecadação total da CFEM da produção desse recurso tem aumentado nos últimos anos como mostra a Figura 1, foi de 1,15 bilhões em 2010 para 10,3 bilhões em 2021. Desde o ano de 2017 esse crescimento tem sido exponencial.

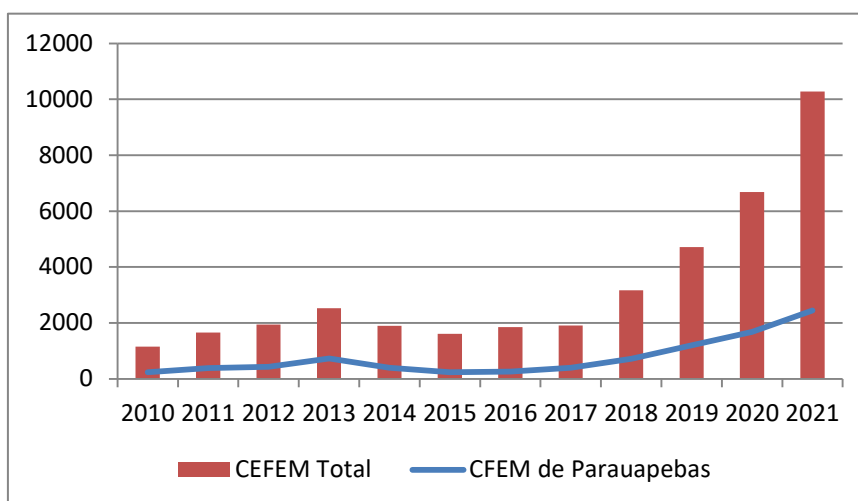


Figura 1. Arrecadação da CFEM por minério de ferro total e em Parauapebas (em milhões de R\$ 2021).

De forma semelhante, o recolhimento da CFEM no município de Parauapebas eleva-se de 233 milhões em 2010 para 2,45 bilhões em 2021. Este é o município que recolhe o maior percentual do total da CFEM no país, que significou 20,2% em 2010 e 23,8% em 2021 (Figura 1). O PIB do município também apresentou um crescimento nos últimos anos como consta na Figura 2, com uma taxa de crescimento de 138% nos últimos 3 anos. Parauapebas também é o município com maior PIB per capita do Brasil, com 177.992,21 em 2020 (IBGE, 2022).

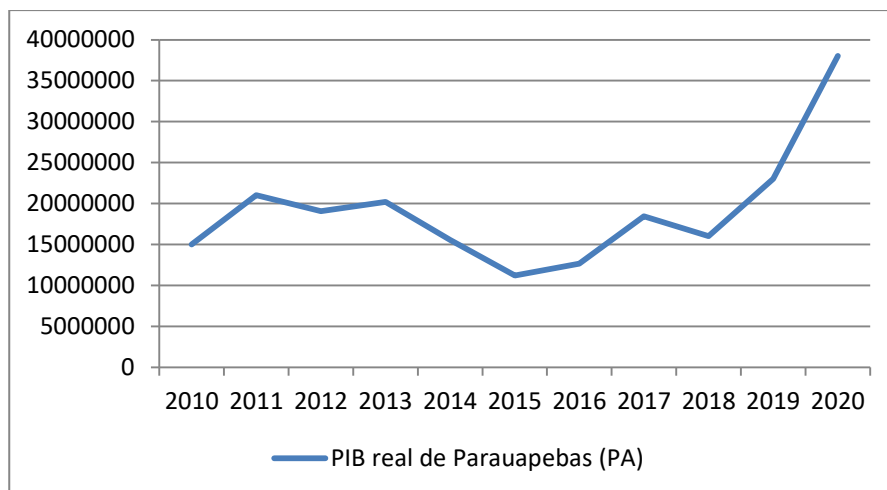


Figura 2. PIB real do município de Parauapebas (2010-2020).

No entanto, a elevação do PIB, mesmo que relevante, não significa necessariamente um incremento na distribuição de renda e melhorias das condições de vida da população. Alguns indicadores socioambientais evidenciam a necessidade de ampliação de políticas públicas para a provisão de serviços básicos no município de Parauapebas. Na Figura abaixo, observa-se que 15% da população parauapebense foi atendida com esgotamento sanitário no ano de 2021. Ainda que nos últimos 11 anos tenha ocorrido uma melhoria desse indicador, apenas uma pequena porcentagem da população é atendida por esse serviço de esgotamento adequado (rede coletora ou fossa séptica) à saúde humana e ao meio ambiente. Vale ressaltar que o maior percentual atingido foi no ano de 2018 (18% da população urbana e 16% da total), todavia essa taxa se reduz posteriormente. Na figura 3 abaixo também verifica-se que o percentual de acesso a esse serviço para moradores da zona urbana se eleva um pouco, passando de 11,6% em 2010 para 17% em 2021.

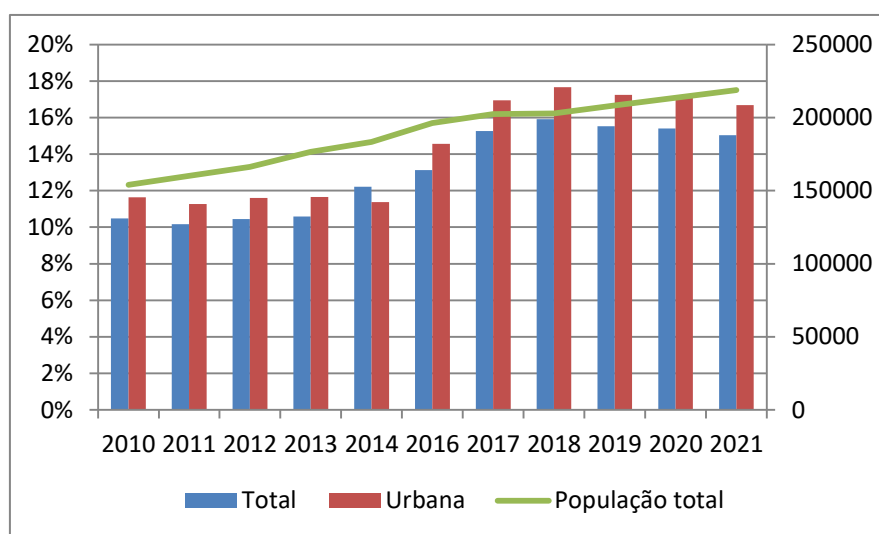


Figura 3. Acesso da população a esgotamento sanitário e população total (2010-2021).

Quanto ao indicador ambiental, a taxa de desmatamento da Amazônia Legal do Município de Parauapebas, averigua-se que a taxa de crescimento da área desmatada entre 2010 e 2022 foi de 1047%. Com um aumento de 4,21 km² em 2010 para 48,3 km² em 2022.

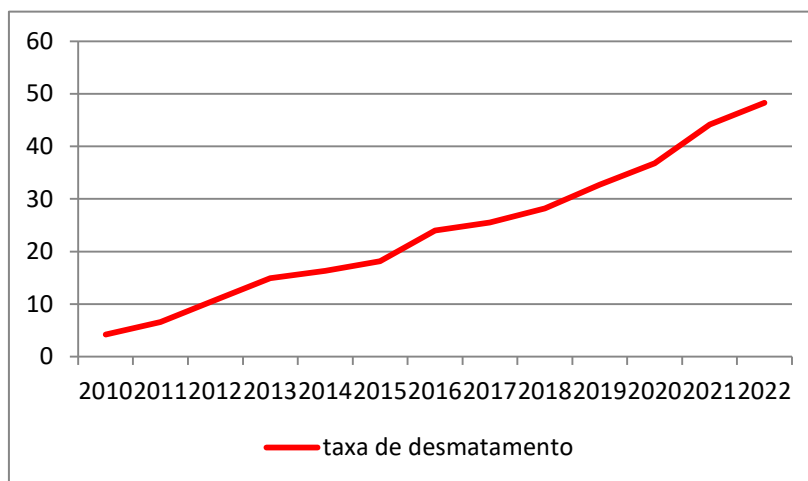


Figura 4. Área desmatada (km²) de 2010 a 2022.

Esses indicadores demonstram que tanto as condições de bem-estar da população quanto a preservação do meio ambiente necessitam de melhorias. E é nesse âmbito que a arrecadação da CEFEM pode contribuir com a elaboração e ampliação de políticas públicas para o desenvolvimento sustentável do município de Parauapebas.

5. Conclusão

Este trabalho evidenciou que entre os anos de 2010 e 2021 não ocorreram mudanças significativas do acesso da população parauapebense ao serviço básico de esgotamento sanitário e o desmatamento cresceu ao longo dos últimos 13 anos. Por outro lado, o crescimento da arrecadação da CEFEM pelo município de Parauapebas amplia as possibilidades de financiamento de políticas voltadas para o desenvolvimento sustentável do município, com destaque para a redução do desmatamento da Amazônia Legal, bem como para prover melhor qualidade de vida para a população com a ampliação do acesso ao serviço de esgotamento sanitário.

6. Agradecimentos

Agradeço ao Ministério de Ciência Tecnologia e Inovação, ao CETEM e ao grupo do NetMin pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa.

7. Referências Bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. Informações e dados sobre produção mineral e arrecadação da CEFEM. Disponível em <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoizTRkNjI3MWEtMGI3My00ZTgzLWlyN2YtMzNjNDhjNTViM2Q2liwidCI6ImEzMDgzZTlxLTc0OWltNDUzNC05YWZhLTU0Y2MzMTg4OTdiOCJ9&pageName=ReportSection99c5eaca1c0e9e21725a>. Acesso em 12 de nov. de 2023.

COMEXSTAT. Ministério da Economia – informações sobre balança comercial brasileira. Disponível em: <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/comex-vis>. Acesso em 05 de jul. 2022.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS (INPE). 2014. Dados sobre desmatamento da Amazônia Legal. Disponível em: < http://terrabrasilis.dpi.inpe.br/app/dashboard/deforestation/biomes/legal_amazon/increments>. Acesso em 12 nov 2023.

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT (OECD). **Environmental Outlook to 2050: the consequences of inaction**. Executive Summary. Paris, jun. 2012.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO. Informações e dados sobre saneamento do Brasil. Disponível em: <http://app4.mdr.gov.br/serieHistorica/#>, acesso em 12 nov. 2023.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP). **Decoupling Natural Resource Use and Environmental Impacts from Economic Growth**, A Report of the Working Group on Decoupling to the International Resource Panel. Fischer-Kowalski, M. et al. United Nations Environment Programme .2011.

WORLD BANK. **World Development Indicators**. Disponível em: <<http://datatopics.worldbank.org/world-development-indicators/>>. Acesso em: 14 abr. 2020.

Transferência de metodologias de modelagem molecular para aplicações de tecnologia mineral

Transfer of molecular modeling methodologies for mineral technology applications

Leonardo da Costa Bastos

Bolsista PCI, Químico, D. Sc.

Julio Cesar Guedes Correia

Supervisor, Químico Industrial, D. Sc.

Resumo

A tecnologia mineral desempenha um papel fundamental no beneficiamento dos minerais e um de seus obstáculos é o aprimoramento de processos como a flotação. Uma singular técnica amplamente difundida em aplicações biológicas é a modelagem molecular que permite a observação de fenômenos intermoleculares. O objetivo deste trabalho foi implementar as técnicas utilizadas em sistemas biológicos para processos minerais, utilizando o software GROMACS parametrizado com placas de vídeo CUDA. Os resultados apresentados demonstram a eficácia do método implantado. As simulações por dinâmica molecular mostram a formação de agregados, denominados clatratos, entre o depressor, amilose, e o coletor eteramina, que são usados na flotação reversa de ferro. Na simulação gás-líquido o coletor se acomodou de forma preferencial na superfície líquida, suscitando o contato na fase gasosa. Quando submetido a um sistema de fase líquida, o coletor é envolto na região da cavidade hidrofóbica interna do depressor, formando uma estrutura helicoidal, com o coletor no centro da hélice, por meio das interações moleculares, o que proporciona a estabilidade do clatrato.

Palavras-chave: GROMACS, dinâmica molecular, flotação, clatrato, amilose.

Abstract

Mineral technology plays a fundamental role in the processing of minerals, and one of its obstacles is the improvement of processes such as flotation. A unique technique widely used in biological applications is molecular modeling, which allows the observation of intermolecular phenomena. This work aims to implement the techniques used in biological systems for mineral processes by GROMACS software parameterized with CUDA video cards. The results presented show the efficiency of the implemented method and molecular dynamics simulations reveal the formation of aggregates, called clathrates, between the depressor, amylose, and the collector etheramine, used in reverse iron flotation. Corroborating the literature, the results show that the collector preferentially adsorbs on the liquid surface with contact in the gas phase and when it is subjected to a liquid phase system, it is wrapped in the region of the internal hydrophobic cavity of the depressor, forming a helical structure, with the collector in the center of the helix through molecular interactions and, therefore, providing the stability of clathrate formation.

Keywords: GROMACS, molecular dynamics, flotation, clathrate, amylose.

1. Introdução

Os processos industriais no âmbito da tecnologia mineral desempenham um papel fundamental na extração, processamento e aproveitamento de recursos minerais vitais para a nossa sociedade. Essa área da engenharia é responsável por uma série de operações complexas, que abrangem desde as etapas iniciais de prospecção e mineração até os processos subsequentes de purificação e beneficiamento de minérios. Essas operações industriais recorrem a processos como flotação, floculação e extração, que por sua vez são regidos por fenômenos físico-químicos como adsorção, molhabilidade, solubilidade, interações entre fluidos e sólidos, além de aspectos supramoleculares relacionados a polímeros, agregados moleculares, micelas e outros. (LUZ et. al, 2010; PEREIRA & PERES, 2018)

A literatura mostra o desenvolvimento que a modelagem molecular vem tendo de forma exponencial nesse setor nas últimas décadas. Porém muitos obstáculos ainda existem para o avanço do uso dessas ferramentas computacionais, como as singularidades relacionadas aos métodos que permitem a simulação de sistemas em larga escala e o alto custo computacional para os estudos de fenômenos supramoleculares (formação de agregados micelares, interação de polímeros, como polissacarídeos depressores, na flotação e floculação). (SILVA et al. 2021; FILIPPOV et al. 2022)

Nesse contexto, a área de modelagem molecular em sistemas biológicos já alcançou um grande sucesso em simular sistemas de milhões de átomos, como por exemplo, vírus inteiros, utilizando de várias ferramentas, softwares e modelos apropriados que dessa forma desempenha um papel essencial na compreensão da virologia como podemos observar na Figura 1. (LYNCH et al. 2023)

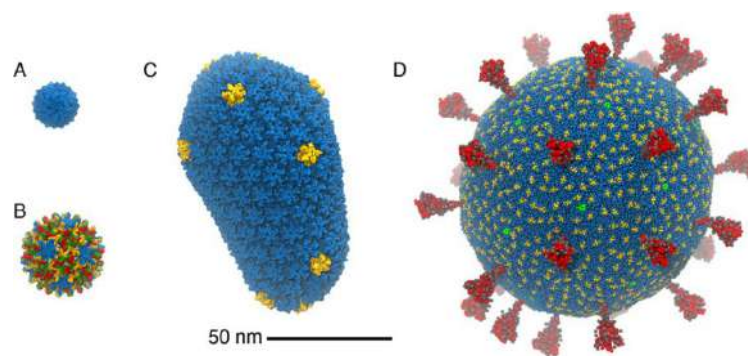


Figura 1. Comparação de alguns dos vírus simulados com dinâmica molecular, todos mostrados em escala. (A) Vírus do mosaico do tabaco. (B) Vírus da hepatite B. (C) HIV. (D) SARS-CoV-2. (LYNCH et al. 2023)

Outro fator importante é a aplicação do planejamento racional de fármacos como uma das formas mais viáveis para o desenvolvimento de novos fármacos, ferramenta que conta com o uso de placas gráficas, CUDA, para paralelização nos simuladores. O uso de CUDA permite um grande aumento na velocidade das simulações, como por exemplo, nos estudos realizados por Mathes et al. (2012) criando um sistema com 2 milhões de átomos tendo como principais componentes peptídeos de zíper estérico das proteínas tau, insulina e α -sinucleína, como podemos observar na Figura 2 o desempenho da placa CUDA poupa um enorme gasto computacional e eleva a busca por novos antagonistas e potenciais fármacos. (KINGHORN, 2022).

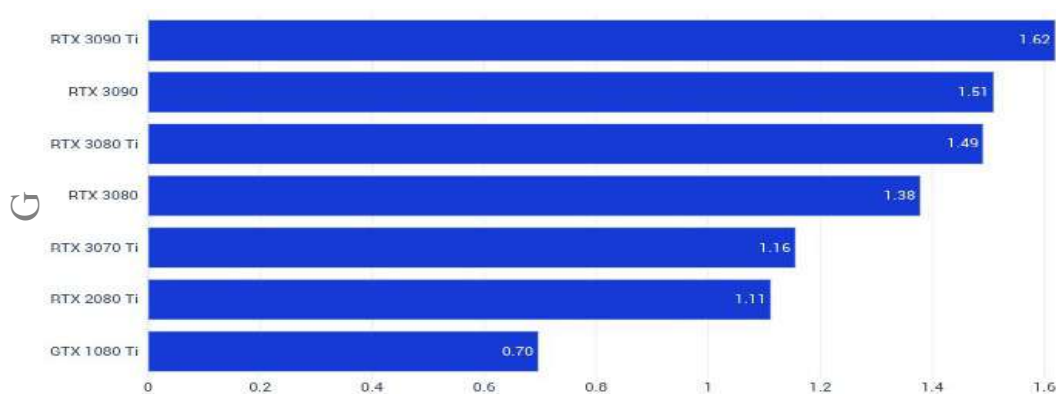


Figura 2. Gráfico do desempenho de placas CUDA em um sistema com 2 milhões de átomos.

Adaptada de KINGHORN, 2022.

A utilização do software GROMACS (amplamente utilizado em sistemas biológicos), com ou sem placas CUDA, em sistemas com minerais ainda é insólita devido à dificuldade de implementação das técnicas necessárias, todavia, alguns trabalhos vêm demonstrando a necessidade de se explorar esse percurso (QUEZADA et al., 2021, 2022).

Esse trabalho teve como cenário aplicar a dinâmica molecular (DM) em simulações que envolvam a flotação reversa de minérios de ferro, no que tange a formação de possíveis agregados entre os depressores (amido) e os coletores (eteramina). Esses agregados nomeados de clatratos de polímero-surfactante são conjuntos moleculares complexos resultantes do equilíbrio entre forças hidrofóbicas e hidrofílicas. Sua formação e, por conseguinte, deposição em superfícies minerais prejudicam a eficiência da flotação.

2. Objetivos

Com base em estudos computacionais de sistemas contendo minerais, pretende-se, empregar as principais técnicas de modelagem molecular utilizadas em sistemas biológicos e propor as devidas adaptações e possíveis alterações nos parâmetros necessários a fim de contribuir de forma significativa para o desenvolvimento da tecnologia mineral.

3. Material e Métodos

As placas CUDA, RTX2080, foram adquiridas com o intuito de promover um upgrade nos computadores do Laboratório de Modelagem Molecular – LABMOL, do CETEM e eles foram configurados com o sistema operacional Ubuntu 22.04 LTS e a instalação do software NVIDIA CUDA ToolKit 11.

As estruturas 3D dos compostos ligantes (coletor, substrato e etc.) foram desenhadas no programa Spartan08® e, posteriormente, suas cargas atômicas calculadas usando o método semi-empírico RM1 e os arquivos salvos no formato.mol2.

No procedimento seguinte, os arquivos das estruturas dos minerais foram convertidos para o formato pdb, arquivos da estrutura molecular que descreve as posições dos átomos em uma organização de banco de dados de proteínas.

Após a obtenção dos arquivos, as especificações necessárias para a parametrização foram geradas (itp para a topologia e gro para as coordenadas) e as cargas calculadas para os mesmos, utilizando a plataforma CHARMM-GUI com os campos de forças CHARMM36 e CgenFF.

As simulações por dinâmicas moleculares foram desenvolvidas utilizando o pacote GROMACS 5.0.1. com dois sistemas distintos, um com uma interface gás líquido e outro com apenas líquido, ambos no pH 10 com o intuito de observarmos o sistema de flotação, as espécies dos compostos foram modeladas de acordo com sua carga no respectivo pH, para o sistema líquido foi construída uma caixa com 3800 moléculas de água, do tipo TIP3P (*transferable intermolecular potential with 3 points*), e o ensemble NVT com temperatura constante de 298 K foi simulado durante 125 ps e o ensemble NPT com pressão constante de 1 atm foi simulado durante 10 ns, o tempo total da dinâmica foi de aproximadamente 500 μ s, para o sistema gás-líquido foi construída uma caixa em forma de paralelepípedo com 3800 moléculas de água, TIP3P, e o ensemble NVT com temperatura constante de 298 K foi simulado durante 125 ps e o tempo total da dinâmica foi de aproximadamente 500 μ s.

Após a realização das simulações por DM, os resultados foram submetidos por análises em diferentes programas. Com o intuito de visualizar as estruturas dos sistemas simulados, o programa utilizado foi o *Visual Molecular Dynamics* (VMD). Os gráficos de variação de energia, variação de desvio da raiz média quadrática (DRMQ), distância entre átomos e número médio de ligações hidrogênio formadas ao longo das simulações foram construídos no programa Xmgrace/LINUX.

4. Resultados e Discussão

As placas de vídeo EVGA NVIDIA GeForce RTX 2080 Ti XC Ultra Gaming Dual, 11GB, GDDR6, foram devidamente instaladas cada uma em um computador com a configuração: placa mãe Gigabyte b560m-ds3h-v2, fonte atx Evga Supernova 850 Gt, duas memórias RAM Vengeance LPX 16GB Corsair CMK16GX4M1Z3600C18.

A utilização dos cálculos por DM apresentou uma aceleração de 100x aos cálculos realizados somente pelas CPU, mesmo considerando os servidores disponíveis, com a utilização da combinação placas CUDA e o software GROMACS.

Para os sistemas simulados têm-se as moléculas do solvente, água do tipo TIP3P (letra A da Figura 3), o coletor, eteramina (letra B da Figura 3), e o depressor, amilose com 18 anéis de D-glucose (letra C1 e C2 da Figura 3) agregadas às caixas construídas para a fase líquida (letra D da Figura 3) e para o sistema simulado gás-líquido (letra E da Figura 3).

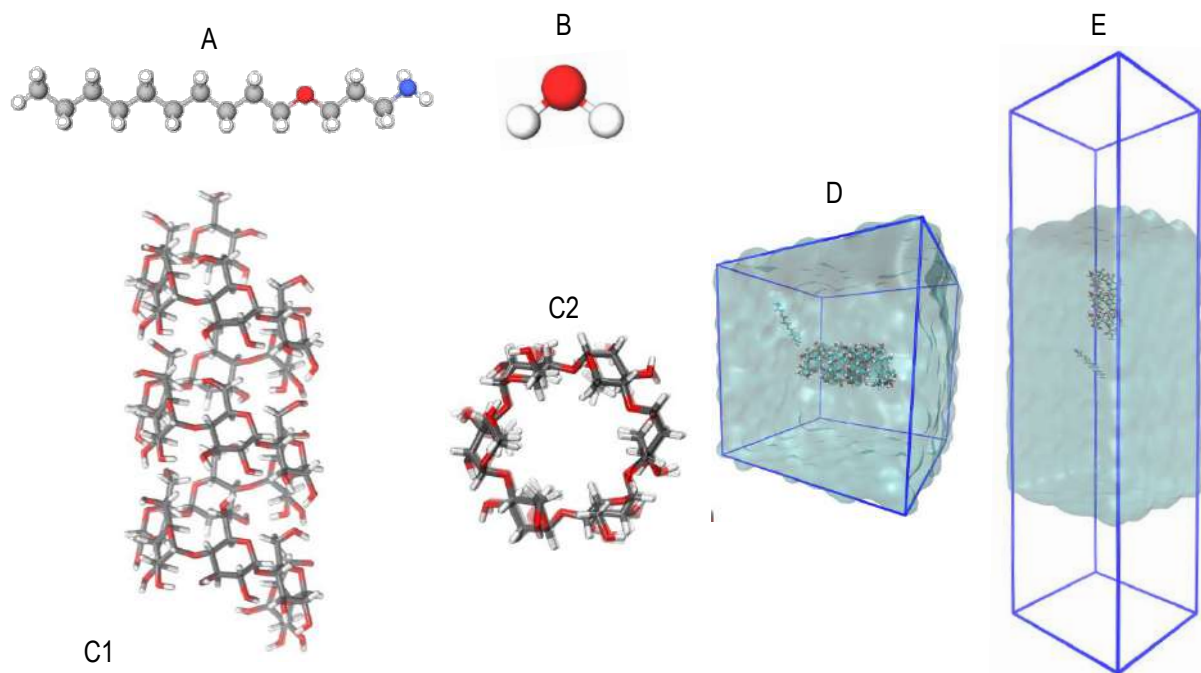


Figura 3. A – Coletor, éteramina; B – Solvente, água do tipo TIP3P; C1 – Vista lateral do depressor; C2 – Vista frontal do depressor, amilose; D – Caixa da fase líquida; E – Caixa do sistema gás-líquido.

Para o sistema na fase líquida a DM foi iniciada com um distanciamento entre o coletor e o depressor, letra A da Figura 4. Ao longo do tempo houve uma formação espontânea de clatrato em poucos nanossegundos devido a movimentação de ambas as moléculas como podemos observar na letra B da Figura 4. Elas persistiram complexadas ao longo das simulações proporcionando o equilíbrio dinâmico, eventualmente elas se distanciavam e uma nova conformação na cadeia do coletor proporcionava uma rápida aproximação mantendo o clatrato.

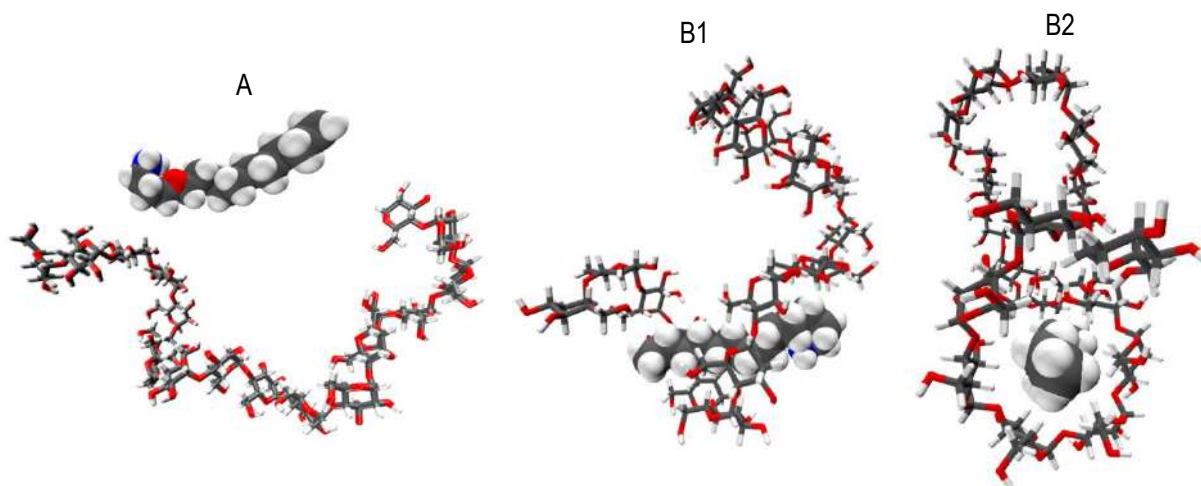


Figura 4. A – Depressor e coletor no início da DM; B1 – Vista lateral do depressor e coletor ao final da DM; B2 – Vista frontal do depressor e coletor ao final da DM;

O clatrato permaneceu acondicionado de forma favorável ao longo da DM, interação que pôde ser sondada através do uso da ferramenta de análise da superfície acessível ao solvente (SASA). A área da SASA é medida em nm^2 , e podemos observar que quando o coletor é envolto na região da cavidade hidrofóbica interna do depressor, formando uma estrutura helicoidal, com o coletor no centro da hélice por meio das interações moleculares, o valor é diminuído e quando os mesmos estão distantes o valor aumenta conforme ilustrado na letra A da Figura 5. Outra análise que corrobora a continuidade do clatrato é a distância entre o depressor e coletor ao longo da DM, como se observa na letra B da Figura 5 a distância máxima e mínima entre os mesmos.

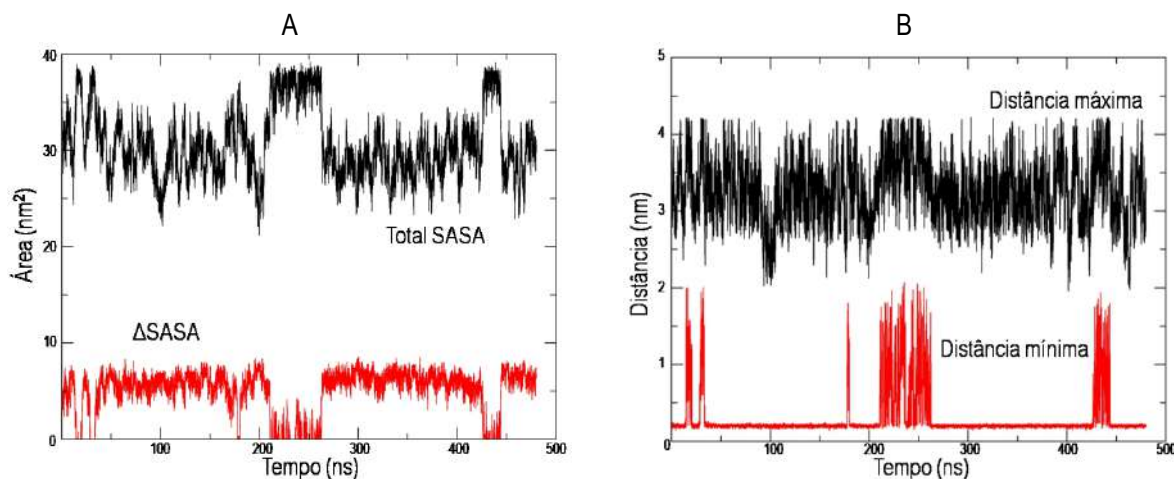


Figura 5. A – Gráfico de SASA com o valor total e o ΔSASA ($\Delta\text{SASA} = \text{SASA}_{\text{total}} - [\text{SASA}_{\text{depressor}} + \text{SASA}_{\text{coletor}}]$); B – Gráfico da distância entre o depressor e o coletor.

As simulações do sistema gás-líquido mostraram que o coletor prefere adsorver na superfície do líquido, região que está em contato com a parte gasosa, enquanto o depressor permanece na região interna da solução, como observamos na Figura 6. Isso está de acordo com a atividade de ambas as moléculas em solução, conforme vastamente difundido na literatura. No entanto, a formação do clatrato em solução afetará a disponibilidade de coletor para adsorver na interface e isso se reflete nas medições de tensão superficial.

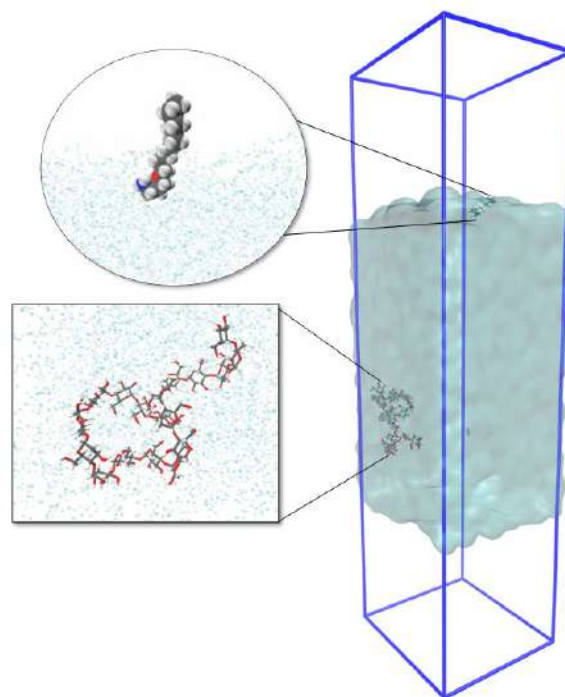


Figura 6. Coletor adsorvido na superfície do líquido e depressor na região interna da solução.

5. Conclusões

A implementação dos métodos utilizados em sistemas biológicos para os sistemas minerais mostrou-se eficaz melhorando o desempenho das simulações, aumentando a capacidade de cálculo computacional do laboratório.

As simulações de dinâmica molecular mostraram o comportamento da formação de clatratos em solução líquida, embora não se estabeleça em sistemas gás-líquido. Assim sendo, é preciso ter cuidado especial com a convergência entre o depressor e o coletor durante o processo de flotação, uma vez que essa união favorece a formação de clatrato, o que prejudica a eficiência da flotação. Isso ocorre principalmente devido à interação do coletor na cavidade do depressor, o que impede o curso de adsorção esperado em processos de flotação.

6. Agradecimentos

Agradeço ao meu supervisor Dr. Julio Cesar Guedes Correia, aos amigos do CETEM em especial do LABMOL e LQS, ao CNPq pela bolsa, ao CETEM pelo suporte e infraestrutura e a Dra. Marisa Bezerra de Mello Monte pelo seu apoio.

7. Referências Bibliográficas

FILIPPOV, L.O. et al. Molecular models of hematite, goethite, kaolinite, and quartz: Surface terminations, ionic interactions, nano topography, and water coordination. **Colloids And Surfaces A-Physicochemical And Engineering Aspects**. v. 650, p. 129585, 2022.

KINGHORN, D. **Molecular Dynamics Benchmarks GPU Roundup GROMACS NAMD2 NAMD 3alpha on 12 GPUs**. Mai. 2022. Disponível em: <<https://www.pugetsystems.com/labs/hpc/molecular-dynamics-benchmarks-gpu-roundup-gromacs-namd2-namd-3alpha-on-12-gpus-2330/>> Acesso em: 08 nov. 2023.

LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.A. **Tratamento de Minérios**. 5.ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral/MCTI, 2010, 965p.

LYNCH D.L.; PAVLOVA A.; FAN Z.; GUMBART J.C. Understanding Virus Structure and Dynamics through Molecular Simulations. **Journal of Chemical Theory and Computation**. v. 19, n. 11, p. 3025–3036, 2023

MATTHES, D.; GAPSYS V.; GROOT, B.L. Driving Forces and Structural Determinants of Steric Zipper Peptide Oligomer Formation Elucidated by Atomistic Simulations. **Journal of Molecular Biology**. v. 421, n. 10, p. 390-416, 2012.

PEREIRA, A.F.; PERES, A.E.C. A review on the mechanisms and models of formation of agglomerates in mineral processing. **International Journal of Mineral Processing**, v.171, p.55-67, 2018.

QUEZADA, G.R. et al. Describing the adsorption of sodium tripolyphosphate on kaolinite surfaces in a saline medium by molecular dynamics . **Minerals Engineering**. v. 175, 2022.

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

Determinação de FeO e Fe₂O₃^{total} em amostras de minério de ferro por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda

Determination of FeO and total Fe₂O₃ in iron ore samples by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry

Lilian Irene Dias da Silva
Bolsista PCI, Química, D.Sc.

Arnaldo Alcover
Supervisor, Químico, D.Sc.

Resumo

Esse trabalho buscou avaliar as melhores condições para a obtenção de dados para determinação do teor de Fe (II) em amostras de minério de ferro por espectrometria de fluorescência de raios-X (WDXRF). A finalidade foi medir as intensidades de emissão do pico FeK $\beta_{1,3}$ e do pico satélite FeSK β_5 , relacionar a razão I FeSK β_5 /I FeK $\beta_{1,3}$ com a razão dos teores de FeO e Fe₂O₃ total ([FeO]/[Fe₂O₃^{total}]) e verificar a existência de forte correlação linear inversa entre essas razões. As emissões FeK $\beta_{1,3}$ e FeSK β_5 são localizadas aproximadamente em 7,058 keV e 7,108 keV, respectivamente. Para definir um método de análise adequado, foram elencadas as variáveis independentes do método, que são o tamanho do passo (2 θ), o tempo (s), a corrente (mA). A partir delas foi montado um planejamento fatorial de varredura (triagem, *screening*), para descobrir qual a variável influencia e qual não influencia no processo. Como o espectrômetro possui dois detectores (fluxo e cintilação) que são utilizados nas análises, os detectores também foram incluídos como variáveis. O cristal e a voltagem não variaram. Foram analisados os resultados de 11 experimentos que duraram de 1 h a 5 h, numa única varredura (Fe-Co), utilizando 17 amostras de pastilhas prensadas, com diferentes proporções dos reagentes puros FeO e Fe₂O₃, e as razões das intensidades dos picos FeK $\beta_{1,3}$ e FeSK β_5 foram calculadas. Poucas correlações inversas foram obtidas em algumas faixas entre as razões dos teores de FeO/Fe₂O₃ e I FeSK β_5 /I FeK $\beta_{1,3}$ em alguns experimentos.

Palavras-chave: FeO; FRX; minérios de ferro; planejamento fatorial.

Abstract

This work sought to evaluate the best conditions for obtaining data to determine the Fe (II) content in iron ore samples by X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF). The purpose was to measure the emission intensities of the FeK $\beta_{1,3}$ peak and the FeK β_5 satellite peak, relate the ratio I FeK β_5 /I FeK $\beta_{1,3}$ with the ratio of FeO and total Fe₂O₃ contents ([FeO]/[Fe₂O₃^{total}]) and verify the existence of a strong linear inverse correlation between these ratios. The FeK $\beta_{1,3}$ and FeK β_5 emissions are located approximately at 7.058 keV and 7.108 keV, respectively. To define an appropriate analysis method, the independent variables of the method were listed, which are step

size (2θ), time (s) and current (mA) and based on them, a factorial scanning planning (screening), to discover which variable influences and which does not influence the process. As the spectrometer has two detectors (flow and scintillation) that are normally used in XRF analyses, the detectors were also included as variables. The crystal and voltage did not vary. The results of 11 experiments lasting from 1 h to 5 h were analyzed, in a single scan (Fe-Co), using 17 samples of pressed tablets, with different proportions of the pure reagents FeO and Fe₂O₃, and the ratios of the intensities of the FeK $\beta_{1,3}$ and FeK β_5 were calculated. Few inverse correlations were obtained in some ranges between the ratios of FeO/Fe₂O₃ and I FeK β_5 /I FeK $\beta_{1,3}$ contents in some experiments.

Keywords: FeO; WDXRF; iron ores; factorial planning.

1. Introdução

O Brasil é 2º maior produtor de minério de ferro do mundo, sendo responsável por 19% da produção. É superado apenas pela China que produz 21% desse minério. As maiores jazidas brasileiras estão em Minas Gerais, com 61,2% das reservas nacionais, Mato Grosso do Sul, com 28,1% e o Pará, com 10,4%. O país é o 5º em reserva mundial do minério, com 17 bilhões de toneladas, sendo que as reservas do país e da Austrália, apresentam o maior teor de ferro contido, da ordem de 60% (ANDRADE; CUNHA e VIEIRA, 1995).

Uma das principais *commodities* produzidas pelo Brasil é o minério de ferro, o que lhe confere enorme importância no cenário nacional e que gera inúmeras pesquisas e avanços no assunto. Os principais minerais portadores de ferro no minério de ferro são goethita (FeOOH), hematita (Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄ ou Fe₂O₃.FeO) e siderita (FeCO₃). Nos minérios de ferro brasileiros, a hematita é geralmente a fase predominante e a magnetita é o único que tem ferro ferroso em sua estrutura. Essa característica particular da magnetita permite que com a quantificação de Fe (II) na amostra, o mineral também possa ser quantificado.

A análise quantitativa das fases minerais constituintes de minérios de ferro é importante para avaliar a qualidade do mesmo e, principalmente, para controlar as misturas na produção de *sinter feed* (6,3 mm – 0,150 mm) de boa qualidade (TAKEHARA et al., 2009). A quantificação de fases em minérios de ferro pode utilizar uma série de técnicas como microscopias ótica e eletrônica de varredura, difração de raios X quantitativa (Rietveld), espectroscopias Mössbauer e Raman e análises térmicas e químicas.

Por ser a análise química um dos meios de determinação dos constituintes do minério, todo processo que torne a análise mais simples, rápida e confiável tem sido avaliado. Um exemplo disso é a espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF), que vem sendo cada vez mais empregada, com resultados muito satisfatórios, na análise dos principais constituintes do minério de ferro (Fe, Si, Mg, Ca, Mn, K, Na, Ti e P) em substituição ao método comumente utilizado de fusão alcalina seguido de análise por espectrometria de absorção atômica por chama (F AAS) e/ou por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente aplicado (ICP OES), bem mais demorado e laborioso.

Embora o fato de que o estado de oxidação de um elemento na estrutura cristalina afete a posição e a intensidade de suas linhas características de emissão no espectro de raios-X fosse conhecido desde as décadas

de 50-60, somente no século XXI os pesquisadores Chubarov e Finkelshtein (2010) propuseram um método para a quantificação de Fe (II) em amostras geológicas por WDXRF.

A determinação precisa e acurada da fração mássica de ferro ferroso em rochas silicáticas e materiais de referência geológicos ainda é um desafio significativo devido à natureza lábil do analito (XUE et al., 2017). Um estudo que viabilize determinar a fração mássica de Fe (II) em minérios de ferro por WDXRF tem a vantagem de ser muito mais rápido e menos laborioso do que sua determinação por via úmida, pela titulação com dicromato de potássio, método convencionalmente utilizado para essa determinação. Entretanto, o preparo da amostra a ser titulada também é um desafio, quando é evitado o uso de reagentes não indicados pela química verde, como o caso do HF, cada vez mais em desuso nas grandes mineradoras.

Dos mais de 30 níveis de energia de transições possíveis na estrutura eletrônica do átomo de ferro (<http://www.nist.gov/pml/data/index.cfm>), apenas duas transições foram caracterizadas como passíveis de serem correlacionadas com o estado de oxidação do Fe por WDXRF. Albee e Chodos (1970) demonstraram em estudos de emissão de FRX gerados por excitação por feixe de elétrons em microsonda eletrônica que as intensidades das linhas de emissão $L\alpha_{1,2}$ e $L\beta$ são correlacionáveis à relação Fe(II)/Fe(III) presente na fase mineral analisada. Baydas e Oz (2011) estudaram os efeitos químicos das linhas de emissão $K\alpha$ e $K\beta_{1,3}$ do Fe e concluíram que os deslocamentos químicos estão relacionados ao estado de oxidação dos elementos, que são proporcionais ao número de ligantes e que os deslocamentos da linha $K\beta_{1,3}$ são maiores do que os da linha $K\alpha$. Concluíram então, que os resultados de Fe calculados estão fortemente correlacionados com o estado de oxidação. Chubarov e Finkelshtein (2010, 2015) demonstraram que as emissões na transição $FeK\beta_5/FeK\beta_{1,3}$ são as mais adequadas para a correlação inversa da razão $FeO/Fe_2O_3^{total}$ em amostras de rochas ígneas. Esses autores observaram uma forte correlação inversa entre as intensidades de emissão das transições $K-M_{4,5}$ (linha $FeK\beta_5$, $E = 7,108$ keV) / $K-M_{2,3}$ (linha $FeK\beta_{1,3}$, $E = 7,058$ keV) e a razão $FeO/Fe_2O_3^{total}$. Esses mesmos autores encontraram erros inferiores a 10% em amostras de materiais de referência certificados (MRC) de rochas ígneas contendo teores de $FeO > 1,5\%$, semelhantes àqueles obtidos no método tradicional de quantificação de Fe (II) por titulometria.

Em qualquer área de pesquisa, conhecer as variáveis que são importantes no estudo a ser executado é de interesse do pesquisador. O planejamento experimental é uma das técnicas estatísticas que vem sendo cada vez mais utilizadas e por onde é possível determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho do processo em estudo (CALADO & MONTGOMERY, 2003).

2. Objetivos

O objetivo do trabalho foi aplicar o planejamento experimental a fim de obter as melhores condições para alcançar uma boa correlação linear inversa entre $FeK\beta_5/FeK\beta_{1,3}$ com a razão dos teores de FeO e Fe_2O_3 total ($[FeO]/[Fe_2O_3^{total}]$), partindo de misturas dos reagentes sintéticos puros de FeO e Fe_2O_3 , visando determinar os teores de Fe (II) em amostras de minério de ferro por WDXRF, baseado nos trabalhos de Chubarov e Finkelshtein (2010, 2015) e Oliveira, Alcover Neto e Maia (2019).

3. Material e Métodos

O trabalho foi desenvolvido no laboratório de FRX do CETEM e o equipamento utilizado para as medições foi um espectrômetro de fluorescência de raios-X com dispersão de comprimento de onda (WDXRF), modelo Axios Max da PanAnalytical, com tubo de ródio com potência de 4 kW, com voltagem de 50 kV, corrente variando de 40, 60 e 80 mA, passo do goniômetro (*step size*) variando de 0,01, 0,03 e 0,05 graus 2θ , tempo variando de 200, 500 e 1000 s, varredura com $2\theta_i = 72$ e $2\theta_f = 92$, colimador de 150 μm e cristal de LiF (220).

Foram preparadas pastilhas prensadas com ácido bórico (1 g amostra: 0,3 g H_3BO_3), num total de 17 amostras de misturas dos reagentes puros FeO e Fe_2O_3 . Todos os reagentes empregados eram de grau analítico. A prensa utilizada para obtenção das pastilhas foi a Vaenox da Fluxana.

As proporções de FeO e Fe_2O_3 utilizadas nas 17 amostras são mostradas na Tabela 1 e foram baseadas nas razões obtidas de alguns MRCs disponíveis no laboratório e das 5 amostras*.

Tabela 1. Razões $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$ das 17 amostras e de MRCs.

Amostras	$\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$	MRC	$\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$
1	0,000	Amostra-1*	0,0035
2	0,010	Amostra-2*	0,0088
3	0,016	DC14033	0,0162
4	0,025	PI 3.31	0,0172
5	0,030	Amostra-3*	0,0212
6	0,050	Amostra-4*	0,0248
7	0,069	Amostra-5*	0,0254
8	0,099	JK 28	0,0255
9	0,128	JK 30	0,2403
10	0,148	PI 3.21	0,2794
11	0,167	DC14013a	0,2845
12	0,196	DC14003d	0,0931
13	0,225	DC14006a	0,6081
14	0,243	FER 3	0,3063
15	0,290	FER 1	0,3077
16	0,337	FER 4	0,3893
17	0,383	FER 2	0,3897

Para o planejamento fatorial as variáveis independentes foram: o tamanho do passo (2θ), o tempo (s), a corrente (mA) e o detector (cintilação ou fluxo). Foi montada uma matriz do planejamento atribuindo os valores -1, 0 e +1 para as variáveis. Em seguida foi montada a matriz de experimento do planejamento fatorial fracionário ($2^{4-1=3}$), atribuindo os valores experimentais das variáveis, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2. Matriz de experimentos do planejamento fatorial.

Matriz de Experimentos				
Experimento	Step size (2θ)	Time (s)	Corrente (mA)	Detector
1	0,01	200	40	Fluxo
2	0,05	200	40	Cintilação
3	0,01	1000	40	Cintilação
4	0,05	1000	40	Fluxo
5	0,01	200	80	Cintilação
6	0,05	200	80	Fluxo
7	0,01	1000	80	Fluxo
8	0,05	1000	80	Cintilação
9 (PC)	0,03	500,25	60	Cintilação
10 (PC)	0,03	500,25	60	Cintilação
11 (PC)	0,03	500,25	60	Cintilação

PC = PONTO CENTRAL

4. Resultados e Discussão

A avaliação estatística das réplicas do ponto central (PC) mostrou que não existiu repetibilidade entre os experimentos 9, 10 e 11, conforme exibido na Figura 1. Entretanto o Experimento 9 apresentou boa correlação inversa ($R^2 = 0,9376$) entre $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$ e $I_{K\beta_5}/I_{K\beta_{1,3}}$ apenas entre as amostras 10 a 16 ($\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$ entre 0,148 e 0,383).

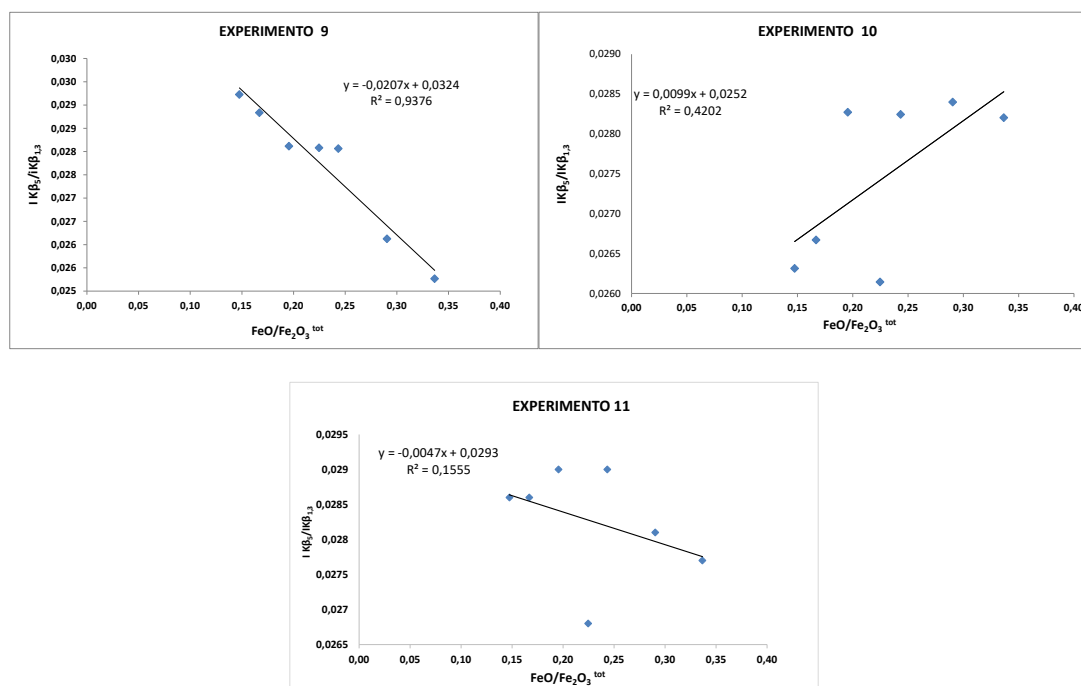


Figura 1. Correlação entre $I_{K\beta_5}/I_{K\beta_{1,3}}$ e a razão $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$ para os experimentos 9, 10 e 11 (PC).

Além disso, foi possível verificar que em vários experimentos houve a formação do “ombro” característico da linha satélite $K\beta_5$ do ferro e sua identificação pelo espectrômetro, como nos Exp 2 (exceto em 1 amostra), 3 (exceto em 3 amostras), 5 (linha serrilhada nessa região), 8, 9, 10 e 11, possibilitando acessar a intensidade máxima do pico e sua localização (keV), no Exp 4 houve a formação do “ombro”, mas sem a identificação do pico satélite pelo espectrômetro (Exp 4) e em alguns outros não houve a formação do “ombro” do pico satélite (Exp 1, 6 e 7). A Figura 2 mostra espectros dos três casos descritos.

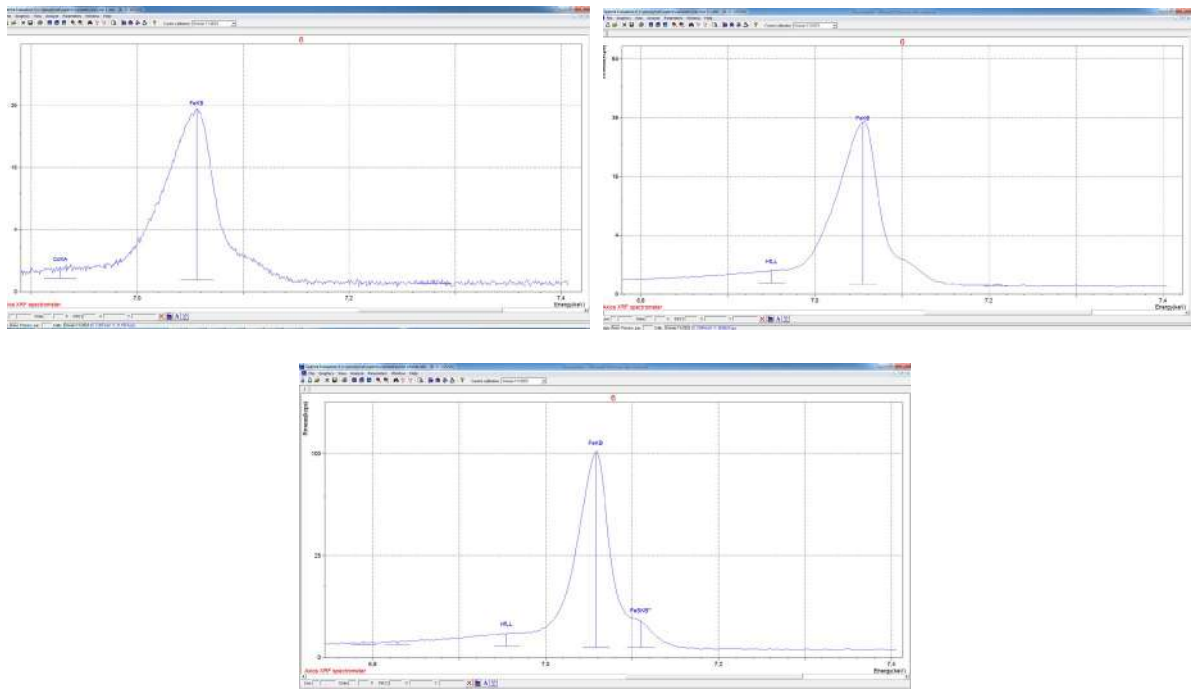


Figura 2. Espectros dos experimentos 1, 4 e 9, respectivamente

Apesar da falta de linearidade observada, foi possível verificar que as intensidades das linhas $K\beta_5$ e $K\beta_{1,3}$ apresentaram grande dependência das variáveis instrumentais estudadas. O planejamento fatorial fracionário indicou que as variáveis corrente, detector e a interação entre o tamanho do passo e o tempo tiveram efeito positivo na intensidade das linhas estudadas. A Figura 3 apresenta o gráfico de Pareto para as linhas $K\beta_5$ e $K\beta_{1,3}$.

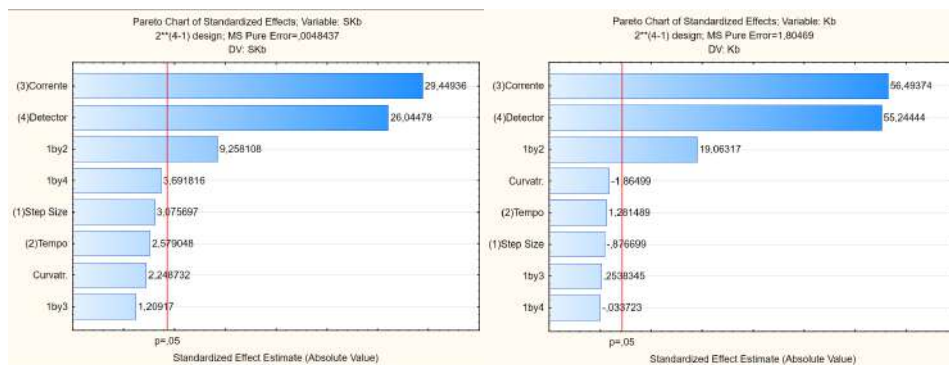


Figura 3. Gráfico de Pareto para as linhas $K\beta_5$ (esquerda) e $K\beta_{1,3}$ (direita)

5. Conclusão

O presente trabalho evidenciou que não houve correlação linear entre as razões das intensidades $K\beta_5/K\beta_{1,3}$ e a razão FeO/Fe_2O_3 total. Apesar disso, o planejamento fatorial fracionário indicou que as variáveis corrente, detector e a interação entre o tamanho do passo e o tempo tiveram efeito positivo na intensidade das linhas estudadas.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida, ao CETEM pela infraestrutura para realização do trabalho, ao meu supervisor Dr. Arnaldo Alcover Neto e meus colegas da COAMI, especialmente ao Andrey, Larissa, Gabriel, Matheus e Guilherme.

7. Referências Bibliográficas

ALBEE, A.L.; CHODOS, A.A. Semiquantitative Electron Microprobe Determination of Fe²⁺/Fe³⁺ and Mn²⁺/Mn³⁺ in Oxides and Silicates and its Application to Petrologic Problems. **American Mineralogist**, vol. 55, Nº 3-4, p. 491-501, 1970.

ANDRADE, M.L.A.; CUNHA, L.M.S., VIEIRA, J.R.M. **O mercado mundial de minério de ferro e a inserção brasileira**. BNDES: Biblioteca Digital, 1995. Disponível em <http://www.bndes.gov.br>. Acesso em 24 out. 2022.

BAYDAS E. and ÖZ E. Chemical effects in the K α and K $\beta_{1,3}$ of X-ray emission spectra of Fe. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena** 18527– 31, 2012.

CALADO, V. e MONTGOMERY, D.C. **Planejamento de Experimentos usando Statística**. Rio de Janeiro. Brasil: E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2003. 260p.

CHUBAROV, V.M.; FINKELSHEIN, A.L. X-Ray Fluorescence Determination of the FeO/Fe₂O₃^{total} Ratio in Rocks. **Journal of Analytical Chemistry**, Vol. 65, No 6, p. 634-641, 2010.

CHUBAROV, V. M.; FINKELSHEIN, A.L. Determination of Divalent Iron Content in Igneous Rocks of Ultrabasic, Basic and Intermediate Compositions by a Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometric Method. **Spectrochimica Acta Part B**, vol. 107, p.110-114, 2015.

OLIVEIRA, J.V.; ALCOVER, A.; MAIA, L.B. Determinação de FeO e Fe₂O₃ total em amostras de minério de ferro por espectrometria de fluorescência de raios-X. **VIII Jornada do Programa de Capacitação Institucional – PCI/CETEM**, 2019.

TAKEHARA, L.; VASCOCELOS, M.A.Z.; HINRICHS, R.; CUNHA, J.B.M.; CHEMALE, Jr., F. Phase Quantification in Iron Ore. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy** (Trans. Inst. Min. Metall. C), vol. 118, Nº 3, p. 169-174, 2009.

XUE D., WANG H., LIU Y., XIE L. and SHEN P. An Improved Procedure for the Determination of Ferrous Iron Mass Fraction in Silicate Rocks Using a Schlenk Line-Based Digestion Apparatus to Exclude Oxygen. **doi: 10.1111/ggr.12164**, 2017.

Caracterização química de elementos terras raras em amostras de carbonatos por ICP-MS/MS

Chemical characterization of rare earth elements in carbonate samples by ICP-MS/MS

Lívia Gonçalves Leida Soares
Bolsista PCI, Química, D.Sc.

Arnaldo Alcover Neto
Supervisor, Geociências, D.Sc.

Resumo

Os Elementos Terras Raras (ETRs) são promissores para aplicação em diversas tecnologias visando uma economia de baixo carbono. Análises desses elementos em matrizes geológicas complexas, como os carbonatos, dificultam sua quantificação em baixas concentrações. O uso da espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) com a ferramenta de diluição por aerossol (do inglês, *aerossol dilution-AD*) é promissora para esta aplicação, onde um segundo fluxo de gás argônio (gás de diluição – GD) é inserido, diluindo o aerossol proveniente da câmara de nebulização e diminuindo a quantidade de amostra que chega ao plasma. Assim, evita-se a geração de interferências e o entupimento dos orifícios do cone de interface, o que provocaria a perda de sinal e instabilidade. Um material de referência de calcário (CCH-1) foi analisado por esta técnica, apresentando boas recuperações (89,8% a 111,0%) para a maioria dos ETRs. Estudo de demais parâmetros, visando o aprimoramento da técnica será realizado futuramente.

Palavras-chave: ETRs; ICP-MS; diluição por aerossol.

Abstract

Rare Earth Elements (REEs) are promising for application in various technologies aimed at a low-carbon economy. Analysis of these elements in complex geological matrices, such as carbonates, makes their quantification difficult at low concentrations. The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with the aerosol dilution tool (AD) is promising for this application, as a second flow of argon gas (dilution gas) is inserted, diluting the aerosol from the spray chamber and reducing the amount of sample that reaches the plasma. This prevents the generation of interference and clogging of the interface cone orifices, causing signal loss and instability. A limestone reference material (CCH-1) was analyzed by this technique, showing good recoveries (89.8% to 111.0%) for most REEs. Study of other parameters, aiming to improve the technique, will be carried out in the future.

Keywords: REEs; ICP-MS; aerosol dilution.

1. Introdução

As tecnologias verdes, necessárias na transição para uma economia de baixo carbono, aumentaram a atividade de exploração de elementos críticos, como lítio, ouro, platina, paládio, cobre, cobalto e ETRs (BALARAM, 2023). Estes últimos consistem em dezessete metais de transição pertencentes ao grupo III da tabela periódica, compreendendo o escândio (Sc), ítrio (Y) e a série dos lantanídeos (La a Lu) (CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012; TAKEHARA et al., 2015).

Em geral, os ETRs são encontrados associados a minerais, incluindo silicatos, carbonatos, óxidos e fosfatos, podendo também ser encontrados associados a rochas ígneas, como carbonatitos e rochas alcalinas. A presença desses elementos fornece informações importantes sobre a formação da rocha e seus processos geoquímicos. Dessa forma, são necessários métodos analíticos confiáveis e rápidos para determinar estes elementos nestes materiais, que devido às baixas concentrações tipicamente encontradas em rochas, requerem quantificação por técnicas suficientemente sensíveis (GATIBONI et al., 2020; PINTO; JUNIOR; SAINTPIERRE, 2012).

A técnica de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) gera complexos espectros para ETRs, devido às diversas possíveis transições orbitais e comprimentos de onda de emissão correspondentes. Além disso, interferências espectrais e não espectrais, além de sobreposições e quase-sobreposições espectrais em matrizes geológicas complexas dificultam a análise de ETRs em baixas concentrações (BALARAM, 2023).

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), apresenta diversas vantagens para a determinação de ETRs, devido sua alta sensibilidade, baixos limites de detecção, ampla faixa de calibração e alta precisão. Porém, as amostras analisadas por esta técnica com alto teor de sólidos dissolvidos (em inglês, *Total Dissolved Solid* - TDS) podem causar interferências e o entupimento dos orifícios do cone de interface, levando à perda de sinal e instabilidade. Altas concentrações de elementos como K, Na, Ca e Mg também podem causar desfocagem do feixe de íons devido aos efeitos da carga espacial, causando uma perda adicional significativa de sensibilidade do analito (GATIBONI et al., 2020; LI, 2016; LI, 2021). Uma abordagem mais comum é diluir a amostra com soluções ácidas, antes da introdução no equipamento. Porém, esse procedimento convencional pode levar a erros de diluição, contaminação e gerar grande volume de resíduos. Todos esses inconvenientes podem ser reduzidos com o uso da diluição por aerossol (do inglês, *aerossol dilution*- AD) (DUYCK et al., 2022).

O recurso AD, disponível na maioria dos instrumentos ICP-MS modernos, consiste em um segundo fluxo de gás argônio (gás de diluição - GD), entre a câmara de nebulização e a tocha, diluindo o aerossol e reduzindo a quantidade de amostra que chega ao plasma sem qualquer adição de soluções reagentes ou diluentes (BALARAM, 2021). Este fluxo, somado ao fluxo de argônio proveniente da nebulização (gás de nebulização – GN), fornece a vazão total do gás de arraste (VTG). Esse sistema apresenta nomes diferentes de acordo com o

fabricante do ICP: *High Matrix Introduction* (HMI) pela *Agilent Technologies*, *All Matrix Solution* (AMS) pela *PerkinElmer*, e *Argon Gas Dilution* (AGD) pela *Thermo Scientific* (DUYCK et al., 2022).

Dessa forma, o uso de AD apresenta-se como uma ferramenta promissora para análise de baixa concentração de ETRs em amostras com matrizes complexas por ICP-MS.

2. Objetivos

Avaliar a utilização da técnica de espectrometria de massa triplo-quadrupolo com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS/MS) com o recurso AD para determinação de baixos teores de ETRs em amostras de rochas carbonáticas, com altos teores de cálcio e magnésio, onde a técnica de ICP OES não é indicada pela grande quantidade de interferências espectrais no sinal ótico obtido.

3. Material e Métodos

Um material de referência certificado (MRC) CCH-1 (calcário) do laboratório *Geology, Petrology and Geochemistry Laboratory (Lille University, Belgium)* (ROELANDTS; DUCHESNE, 1994) foi submetido ao pré-tratamento envolvendo digestão ácida.

Neste procedimento, cerca de 0,5 g de amostra previamente seca a 105°C foi medida em balança analítica em bécher de teflon, seguido da adição de 10 mL de ácido clorídrico e 10 mL de ácido nítrico. O conjunto foi levado ao aquecimento, coberto com um vidro de relógio, até ebulição em chapa de aquecimento por alguns minutos. Após, foi retirado do aquecimento e deixado em repouso até atingir a temperatura ambiente, onde foram adicionados 20 mL de ácido fluorídrico e 5 mL de ácido perclórico, sendo levado novamente para aquecimento até a evaporação completa dos ácidos. Em seguida, o bécher foi retirado do aquecimento, adicionados 5 mL de ácido nítrico e 10 mL de água ultrapura, e levado novamente para aquecimento até ebulição, por aproximadamente dez minutos. Finalmente, o bécher foi retirado do aquecimento e, após atingir a temperatura ambiente, a solução foi transferida para balão volumétrico de 25 mL e avolumada com água ultrapura. Este procedimento foi realizado em triplicata (n=3).

Um espectrômetro de massa triplo quadrupolo ICP-MS/MS modelo 8900 da *Agilent Technologies* (G3665A) foi utilizado para a quantificação dos elementos após o pré-tratamento das amostras envolvendo digestão. As condições de operação do ICP-MS/MS são apresentadas na Tabela 1. Para reduzir possíveis interferências poliatômicas, foi utilizado a câmara de colisão com gás hélio. A partir da diluição de uma solução estoque multielementar de 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ contendo os elementos Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu em HNO₃ 3%, foram preparadas as soluções para a construção de uma curva de calibração com as seguintes concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$): 0,5; 1; 5; 10; 25; 50; 100. As amostras foram diluídas 100x com HNO₃ 3% para a análise. Uma solução de rênio em HNO₃ 3% foi utilizada como padrão interno, para corrigir variações entre os padrões de calibração e as amostras. Recuperações entre 85 e 115% satisfatórias.

Tabela 1. Condições de operação do ICP-MS/MS 8900 (Agilent Technologies).

Potência do plasma (W)	1550
Tipo de Nebulizador	Micromist
Profundidade de amostragem (mm)	10
VTG (L min ⁻¹)	1,00
GD (L min ⁻¹)	0,65
GN (L min ⁻¹)	0,35
Vazão do gás de colisão, mL min ⁻¹ (He)	5,0
Isótopos monitorados	⁸⁹ Y, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶³ Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁶⁶ Er, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷² Yb, ¹⁷⁵ Lu
Padrão interno	¹⁸⁵ Re

4. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos (Tabela 2) mostraram recuperações satisfatórias, entre 89,8% e 111,0% para a maioria dos elementos analisados, apesar da matriz complexa do MRC CCH-1 que apresenta 52,12% de CaO e 2,91% de MgO. O elemento Gd obteve baixa recuperação (81,2%) e Ho, Tm e Lu ficaram abaixo do LQ.

Tabela 2. Comparação dos valores certificados com os valores obtidos neste trabalho.

Elemento	LQ (mg kg ⁻¹)	Certificado (mg kg ⁻¹)	Experimental (mg kg ⁻¹)	Recuperação (%)
Y	0,13	5,8±0,9	5,24±0,30	90,3
La	0,08	4,7±0,4	4,52±0,21	96,1
Ce	0,16	3,4±0,5	3,77±0,33	111,0
Pr	0,08	0,84±0,14	0,82±0,05	97,2
Nd	0,40	3,7±0,6	3,59±0,41	97,0
Sm	0,00	0,75±0,10	0,67±0,10	89,8
Eu	0,07	0,16±0,02	0,17±0,01	105,7
Gd	0,16	0,76±0,09	0,62±0,04	81,2
Tb	0,03	0,10±0,02	0,09±0,002	91,3
Dy	0,26	0,65±0,07	0,61±0,04	94,1
Ho	0,12	0,12±0,05	<LQ	<LQ
Er	0,18	0,35±0,05	0,33±0,02	93,4
Tm	0,06	0,05±0,01	<LQ	<LQ
Yb	0,10	0,27±0,03	0,24±0,002	90,1
Lu	0,04	0,04±0,01	<LQ	<LQ

A baixa recuperação do Gd e os elementos cujas concentrações ficaram abaixo do LQ (Ho, Tm e Lu), podem ser justificados pelo uso da câmara de colisão com hélio, que apesar de promover a eliminação de interferências poliatômicas, provoca uma queda na sensibilidade. Uma alternativa seria o uso da câmara de reação com oxigênio, também presente no ICP-MS/MS, no lugar da câmara de colisão. Neste tipo de análise, o isótopo de

ETR (ETR⁺) passa pelo primeiro quadrupolo e reage com oxigênio na câmara de colisão, formando monóxidos (ETR¹⁶O⁺), que passam pelo segundo quadrupolo, alcançando o detector. Essa característica de deslocamento de massa (*mass-shift*) é eficiente para separar o isótopo de interesse de interferências espectrais (ZHU et al., 2021).

5. Conclusão

O uso do recurso AD para quantificação de ETRs em um MRC de calcário apresentou bons resultados iniciais, que serão otimizados nas próximas etapas deste projeto. O ajuste da proporção entre GN e GD e o uso da câmara de reação com oxigênio podem promover maior sensibilidade nas análises, reduzindo, conseqüentemente, a necessidade de diluições em bancada.

6. Agradecimentos

Ao meu supervisor, Dr. Arnaldo Alcover Neto, e a toda equipe da COAMI. Ao MCTI e ao CNPq pela bolsa PCI fornecida e ao CETEM pela oportunidade.

7. Referências Bibliográficas

BALARAM, V. Advances in Analytical Techniques and Applications in Exploration, Mining, Extraction, and Metallurgical Studies of Rare Earth Elements. **Minerals**, v.13, p.1031, 2023.

BALARAM, V. Strategies to overcome interferences in elemental and isotopic geochemical analysis by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry: A critical evaluation of the recent developments. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v.35:e9065, 2021.

CHAKHMOURADIAN, F.W.; WALL, F. Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More). **Elements**, v.8, p.333-340, 2012.

DUYCK, C. et al. Aerosol dilution for the introduction of complex matrix samples in plasma-based spectrometry techniques: a tutorial review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.37, p.474-496, 2022.

GATIBONI T.L. et al. An ultrasound-assisted sample preparation method of carbonatite rock for determination of rare earth elements by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, v.34(S3):e8732, 2020.

LI, D. et al. Multielemental determination of Rare Earth Elements in seawater by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) after matrix separation and pre-concentration with crab shell particles. **Frontiers in Environmental Science**, v.9:781996, 2021.

LI, Y. et al. Determination of ultra-trace rare earth elements in high-salt groundwater using aerosol dilution inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) after iron hydroxide co-precipitation. **Microchemical Journal**, v.126, p.194-199, 2016.

PINTO, F.G.; JUNIOR, R.E.; SAINT'PIERRE T.D. Sample Preparation for Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by ICP-MS: A Critical Review. **Analytical Letters**, v.45(12), p.1537-1556, 2012.

ROELANDTS, I.; DUCHESNE, J.C. 1993 Compilation of data on five Belgian sedimentar rock reference materials: AWI-1, SBO-1, PRI-1, CCH-1 and DWA-1. **Geostandards Newsletter**, v.18, p.143-184, 1994.

TAKEHARA, L. et al. Avaliação do potencial de terras raras no Brasil. In: Informe de recursos minerais - Série Minerais Estratégicos nº02. Brasília, Brasil: CPRM, 2015, 218 p. Disponível em:< <https://rigeo.cprm.gov.br/handle/doc/16923>>. Acesso em novembro 2023.

ZHU, Y. et al. Direct determination of rare earth elements in natural water samples by inductively coupled plasma tandem quadrupole mass spectrometry with oxygen as the reaction gas for separating spectral interferences, **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v.179, p.106100, 2021.

Estudo de comparação de *softwares* para processamento de imagens em estudos de distribuição de tamanho de bolha

Comparative study of software for image processing in bubble size distribution studies

Luiz Felipe Alves dos Santos
Bolsista PCI, Eng. de Minas, B. Sc.

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

Resumo

O tamanho médio das bolhas bem como a sua distribuição são variáveis de grande importância no processo de flotação, influenciando diretamente na eficiência e coleta e no transporte das partículas, para analisar esse fenômeno é necessário analisar imagens capturadas das bolhas que foram processadas por três *softwares*, o *Anglo Platinum Bubble Sizer* (APBS) de código fechado, o *Bubble analyser* e o *ImageJ* ambos de código aberto, conhecer os parâmetros e os processos por trás da análise das imagens é fundamental para verificar a confiabilidade dos resultados. O presente trabalho teve por objetivo comparar os três *softwares* citados, avaliando-os através de variáveis como facilidade de aplicação, eficiência computacional e exatidão nos resultados. O *software ImageJ* se mostrou mais a frente nos parâmetros facilidade de aplicação e exatidão nos resultados enquanto que o *software APBS* se mostrou superior no parâmetro eficiência computacional.

Palavras-chave: bolhas, *software*, processamento, comparação.

Abstract

The average size of bubbles as well as their distribution are crucial variables in the flotation process, directly influencing the efficiency of particle collection and transport. To analyze this phenomenon, it is necessary to examine images captured of the bubbles processed by three different software tools: the closed-source Anglo Platinum Bubble Sizer (APBS), the open-source Bubble Analyzer, and ImageJ. Understanding the parameters and processes behind image analysis is essential to assess the reliability of the results. This study aimed to compare the three mentioned software tools, evaluating them based on variables such as ease of application, computational efficiency, and accuracy of results. ImageJ proved to be superior in terms of ease of application and accuracy of results, while APBS excelled in computational efficiency.

Keywords: bubbles, software, processing, comparison.

1. Introdução

No processamento mineral existe um empenho na recuperação de particulado fino, em especial os perdidos em processos de circuitos de flotação comumente utilizados, se tornando um dos principais desafios do processo. Os equipamentos de flotação largamente utilizados produzem bolhas entre 600 e 2500 μm , sendo consideradas grandes para a captura de partículas finas, para Rubio et al., (2002) a falta de bolhas pequenas e médias (10 – 600 μm) em células de flotação é o principal fator que atrapalha na recuperação dos finos.

Os meios de concentração se utilizam de propriedades diferenciadoras intrínsecas dos minerais para o material que se quer concentrar (minério) e do material que se descarta (ganga), entre essas características estão, susceptibilidade magnética, condutividade elétrica e densidade, com base nessas características é possível desenvolver equipamentos e métodos que se aproveitem desses atributos e consigam concentrar o material de interesse. Com a flotação não é diferente, porém a característica intrínseca em questão é a superfície das partículas minerais. De maneira sucinta Baltar (2021) define a flotação como uma técnica de separação de minerais com base na molhabilidade de superfície, podendo esta ser alterada com uso de reagentes.

Um desses reagentes é o espumante, definido como compostos orgânicos de caráter heteropolar, parte polar podendo apresentar caráter iônico ou neutro enquanto a parte apolar apresenta caráter aerofílica sendo capazes de se adsorver na interface água/ar o que proporciona uma maior resistência das bolhas, com maior dispersão e estabilidade (BULATOVIC, 2007; BALTAR 2021). Para Chaves, Leal Filho e Braga (2018) as propriedades dos espumantes aumentam com o comprimento da cadeia não polar. Uma pequena quantidade de espumante é suficiente para afetar fortemente o tamanho das bolhas, o diâmetro das bolhas diminui exponencialmente com a concentração do espumante, essa relação é válida até a CCC (CHO; LASKOWSKI, 2000).

Existem vários métodos descritos pelos autores para determinação do tamanho de bolhas, tais como: a utilização de correlações fluidodinâmicas, medidas de eletro resistividade, difração laser, análise de imagem, dentre outras (COUTO et al., 2009; GRAU e HEISKANEN, 2005). Entre esses métodos destacam-se aqueles com base na captura e processamento de imagens digitais utilizando visores externos, apresentando-se como uma alternativa promissora para avaliação do tamanho de bolhas em células de flotação industriais.

Uma vez configurado os parâmetros do ensaio e obtida as imagens a etapa seguinte é o tratamento destas para obtenção dos dados, sendo este feito através dos *softwares* de processamento de imagens etapa crucial para se ter informações como distribuição de tamanho de bolha e diâmetro médio de Sauter por exemplo. Tendo em vista a importância que os *softwares* de processamento de imagem têm para a análise DTB o objetivo deste trabalho é avaliar os *softwares* *ImageJ*, *APBS* e *Bubble Analyser*, comparando-os em características como facilidade de execução, eficiência computacional e exatidão nos resultados.

2. Objetivos

O objetivo geral foi avaliar os *softwares* Anglo Platinum Bubble sizer, *ImageJ* e *Bubble Analyser* quanto a facilidade de execução, eficiência computacional e exatidão nos resultados.

Os objetivos específicos são:

- Analisar as características diferenciais de cada software
- Determinar o *software* que mais se adequa para os estudos futuros de distribuição de tamanho de bolha em sistemas trifásicos.

3. Material e Métodos

3.1. Obtenção das imagens

As imagens são provenientes de estudos de distribuição de tamanho de bolha anteriores feitos pelo CETEM, resultando em um total de 32 imagens, no qual foram obtidas com a seguinte instrumentação:

- Célula *magotteaux* e *Anglo Platinum Bubble Sizer* (APBS)
- Câmera digital *Canon PowerShot S95*

Os testes de flotação foram desenvolvidos em uma célula mecânica *Magotteaux* modelo FM001 equipada com uma cuba de 5L. A determinação do tamanho médio de bolhas foi realizada por meio do uso do equipamento *Anglo Platinum Bubble Sizer* com uma câmera digital *Canon Power Shot S95* acoplada para captura e visualização das bolhas e do *software ImageJ*, APBS e *Bubble analyser* para análise e processamento das imagens digitais.

3.1.1. *ImageJ*

O *ImageJ* é um *software* de processamento de imagens desenvolvido em Java de domínio público, existindo versões *online* e local o mesmo pode exibir, editar, analisar, processar, salvar e imprimir imagens para 8, 16 e 32 bits, aceita uma ampla entrada de formato de imagem, é *multithread* o que permite uso simultâneo enquanto a imagem é processada, o *ImageJ* pode realizar inúmeras operações como cálculo de áreas, estatísticas de valor de pixel definidas pelo usuário, medição de distância e ângulos, criação de histogramas e manipulação de variáveis de imagens como contraste, nitidez e suavização também são possíveis, por ser projetado com arquitetura aberta o mesmo fornece uma grande variedade de *plugins* e também permite que o próprio usuário possa desenvolver seus próprios *plugins* o que proporciona uma solução mais adaptada a necessidade do usuário (*ImageJ*, [s.d.]).

3.1.2. APBS

Anglo platinum bubble sizer é um *software* pago desenvolvido pela empresa *Stone Three mining solutions* e o mesmo possui um funcionamento mais simples e intuitivo porém sem possibilidades de adequação ou alteração de parâmetros e ainda permite a análise de imagens em lote o que agiliza o processo, os parâmetros observados pelo *software* são: erro de processamento, número de bolhas, diâmetro máximo de bolhas, diâmetro médio de bolhas, diâmetro médio de Sauter, variância do diâmetro de bolha e quantidade de bolhas por faixa (*bins*) que é estipulada pelo próprio *software*.

3.1.3. Bubble Analyser

Bubble analyser é um *software* de código aberto e gratuito para processamento especificamente de imagens de bolhas permitindo que o usuário quantificar a distribuição das mesmas num histograma que é editável no próprio *software*, este foi projetado para ser expandido com facilidade com novos algoritmos de análise de imagens, possuindo uma interface de fácil manuseio e ainda permite a manipulação de parâmetros e a visualização instantânea de como as alterações modificam as análises antes de executar o processamento em lote. Após a análise o *software* permite a configuração do histograma ajustando o mesmo as necessidades do usuário. (Bubble analyser, [s.d.]).

Os parâmetros de análise são feitos a partir de avaliação da facilidade de aplicação medida através dos recursos disponíveis de importação e exportação de arquivos e pelo número de passos necessários até início do processamento, da eficiência computacional medida pelo tempo de execução das análises e da exatidão dos resultados obtida através da comparação dos resultados obtidos por meio do teste de *Bland-Altman*. Os dados compostos pelas imagens serão submetidos aos três *softwares* e os três parâmetros acima avaliados. O *hardware* utilizado foi um Intel i5, com 2,53 GHz, com disco rígido de 500 Gb e 4 GB de memória RAM, arquitetura 64 bits e sistema operacional *Windows 7*.

4. Resultados e Discussão

4.1. Facilidade de aplicação

O *ImageJ* necessitou de 14 passos para a execução em modo manual enquanto que utilizando macro foram necessários apenas 3 passos. Quanto aos recursos disponíveis os dados são salvos em formato .csv, o *software* também oferece uma gama de imagens à medida que o processamento é feito que possibilitam ver as aplicações dos filtros bem como a numeração de bolhas ao fim do processo. As etapas dos processos estão exemplificados na Figura 1.

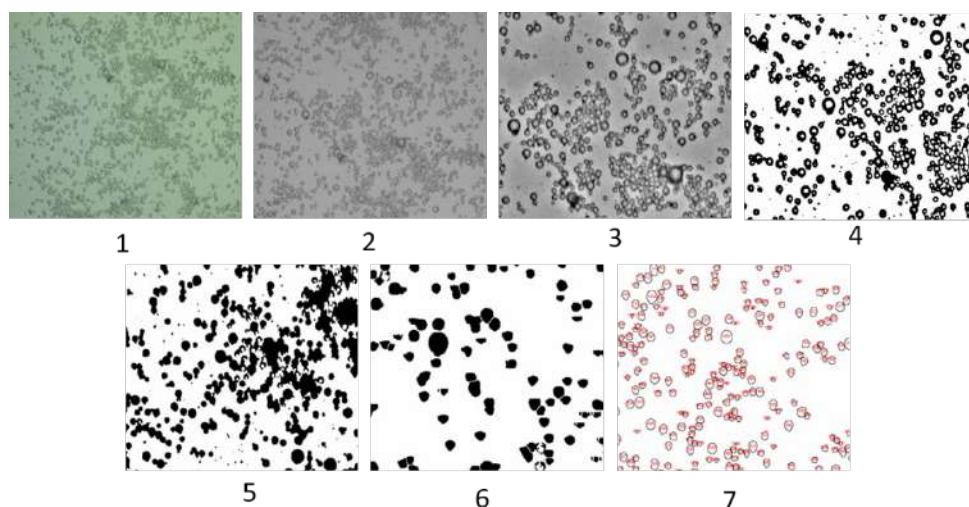


Figura 1. Etapas do processamento no software ImageJ. (1) Imagem original; (2) conversão para 8 bits; (3) filtro de banda; (4) Limiarização; (5) Preenchimento das bolhas; (6) Segmentação (7) numeração

O APBS é um *software* específico para análise e processamento de imagens de bolhas diferentemente do *ImageJ*. O *software* não permite o controle dos filtros aplicados e nem fornece alguma informação sobre quais são utilizados, a quantidade de etapas até o processamento das imagens são seis, ao fim do processamento é fornecido um arquivo csv com os dados e a possibilidade de verificação da imagem processada exemplificada na Figura 2. O APBS também oferece informações como variância, diâmetro mínimo e máximo, a faixa de diâmetros para construção de posteriores gráficos é estabelecida pelo *software* sem possibilidade de alteração.

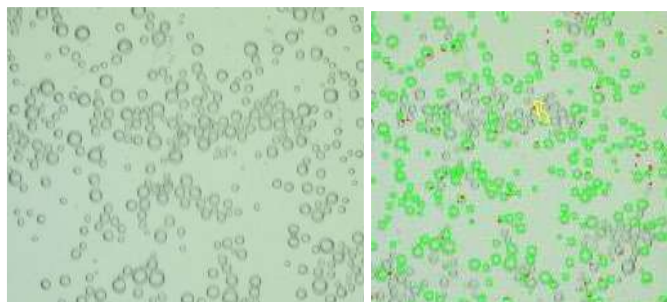


Figura 2. Etapas do processamento no software APBS na primeira imagem a esquerda tem-se imagem original e a direita a imagem processada.

Já o *Bubble analyser* necessita de oito passos até o processamento da imagem o mesmo oferece a opção de inserção de imagem de fundo o que facilita a identificação das bolhas, a possibilidade de inserir manualmente o valor da escala e antes do processamento o mesmo oferece uma oportunidade de ver como a alteração dos valores das variáveis afetam as bolhas antes do processamento de fato (exemplificado na Figura 3) após o processamento o BA oferece a distribuição de bolhas na forma de um histograma no qual é possível alterar a quantidade de faixas, o mesmo permite a visualização do diâmetro médio e o diâmetro médio de sauter, ao exportar/salvar os arquivos csv, são gerados três arquivos, um para a calibração das imagens, parâmetros de processamento de imagens e resultado das imagens processadas mas nenhum dos arquivos fornecem valores de diâmetros médio e de Sauter disponível apenas visualização no histograma que pode ser salvo em diversos formatos de imagem. A imagem de plano fundo utilizada é salva separadamente em uma pasta o que pode facilitar a sua reutilização.

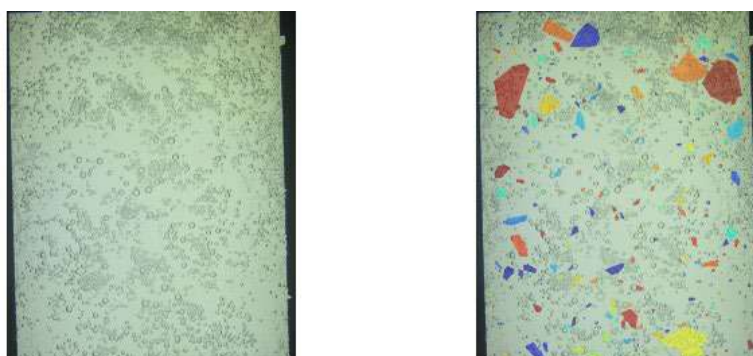


Figura 3. imagens original e exemplificação do de como a alteração dos parâmetros afetam o processamento.

Apesar de que o APBS e o BA serem *softwares* específicos para análise de bolha, eles não especificam e nem discorrem sobre como esse processamento é feito, já o *ImageJ* oferece uma gama de possibilidades e filtros

disponíveis e parâmetros no qual se pode controlar que afeta a quantidade de bolhas identificadas como circularidade mínima que a bolha deve ter e a faixa de valores que se deseja observar o mesmo ainda possui gama de material disponível para consulta na internet, diferentemente do APBS que já fornece as faixas de tamanho com a respectiva quantidade de bolhas e o BA que fornece o histograma de distribuição das bolhas, o *ImageJ* nos fornece apenas a área de cada bolha o que se faz necessário a manipulação dos dados em outros *softwares* como excel ou no caso em questão foi desenvolvido uma aplicação em *python* para produzir as informações fornecidas pelo APBS (quantidade de bolhas por faixas, diâmetros médio, máximo, mínimo e de Sauter) e pelo BA (histograma de frequência das bolhas).

4.2. Eficiência computacional

O tempo de processamento de imagem é bem similar nos três *softwares* sendo obtido os tempos de 1, 8,3 e 4,04 segundos, respectivamente para APBS, *ImageJ* e BA, dentre os três o *ImageJ* teve maior tempo de processamento, provavelmente em razão da quantidade de filtros aplicados.

4.3. Exatidão nos resultados

Para comparar os resultados obtidos foi utilizado método de *bland altman*, tal método é bastante utilizado quando se quer identificar discrepâncias entre métodos de medição e avaliar a concordância entre eles, para um intervalo de confiança de 95%. Para que ele funcione é necessário um método de referência que neste trabalho foi determinado como sendo os dados obtidos pelo APBS uma vez que o *software* foi desenvolvido com esse objetivo específico pela empresa que também desenvolveu o equipamento. Com o método de referência determinado os dois outros métodos (*ImageJ* e *Bubble analyser*) foram comparados com ele com o objetivo de determinar a concordância entre eles. A Figura 4 corresponde ao gráfico de Bland-Altman para o *ImageJ* e BA, percebe-se que os pontos que correspondem ao *ImageJ* são mais coesos o que implica dizer que a diferença entre os valores obtidos entre o *ImageJ* e o APBS é menor do que os valores do *bubble analyser* isso é um indício de que comparado com o padrão de referência o *ImageJ* se sai melhor.

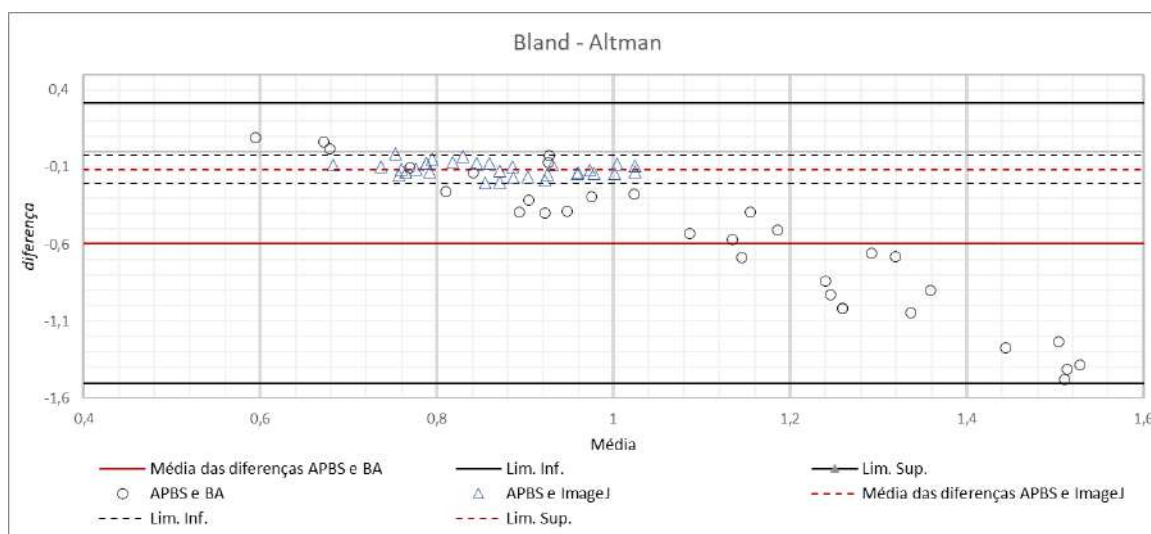


Figura 4. Teste de Bland Altman para os *softwares* *Bubble Analyser* e *ImageJ*.

5. Conclusão

Foram realizados o processamento de 32 imagens de estudos antecessores de distribuição de tamanho de bolhas em três *softwares* distintos sendo o APBS o padrão de referência com o intuito de avaliar a aplicabilidade dos outros dois para a mesma função tendo em vista que os mesmos são de código aberto e de mais fácil acesso, nos três fatores analisados O *ImageJ* se mostra mais vantajoso que o BA no primeiro parâmetro apenas com uso de macros sendo que reduz significativamente a quantidade de passos ele também oferece uma gama de filtros e maior controle de das operações durante todo o processo, no tempo de processamento o BA foi superior ao *ImageJ* levando metade do tempo por imagem em média porém na forma de disponibilizar os dados processados e referencial bibliográfico o *ImageJ* se mostra superior.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CETEM/MCTI pela estrutura e suporte para a execução deste estudo. Ao CNPq pelo suporte para execução deste estudo e pela bolsa concedida.

7. Referências Bibliográficas

- BALTAR, Carlos Adolfo Magalhães. Flotação: em nova abordagem. Recife: Ed. UFPE, p. 537, 2021.
- BUBBLE ANALYSER. Bubble Analyser. Free open-source image analysis. [S.l.]. Bubble Analyser, 2022. Disponível em: <https://www.bubbleanalyser.com/>. Acesso em: 1 nov. 2023.
- BULATOVIC, Srdjan M. Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: Volume 1: flotation of sulfide ores. Elsevier, 2007.
- CHAVES, A. P.; LEAL FILHO, L. S.; BRAGA, P. F. A. Flotação. In: Tratamento de minérios. 6.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018. Cap.10, p.405-459.
- CHO, Yoon-Seong; LASKOWSKI, J. S. Effect of flotation frothers on bubble size and foam stability. International Journal of Mineral Processing, v. 64, n. 2-3, p. 69-80, 2002.
- COUTO, H.J.B., NUNES, D.G., NEUMANN, R., FRANÇA, S.C.A. Micro-bubble size distribution measurements by laser diffraction technique. Minerals Engineering, 2009; 22; 330-335
- GRAU R.A., HEISKANEN, K. Bubble size distribution in laboratory scale flotation cells. Minerals Engineering, v. 18, p. 1164–1172, 2005.
- ImageJ, Documentação, s.d. Documentação. Disponível em: <<https://imagej.net/ij/docs/index.html>>. Acesso em: 01 de nov. de 2023.
- RUBIO, J., SOUZA, M.L., SMITH, R.W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. Minerals Engineering, 15, p. 139–155, 2002

Técnicas analíticas para caracterização mineral: aplicações científicas e tecnológicas às gemas

Analytical techniques for mineral characterization: technological and scientific applications to gemstones

Luiza Almeida Villar de Queiroz
Bolsista PCI, Geóloga, M.Sc.

Luiz Carlos Bertolino
Supervisor, Geólogo, D. Sc.

Resumo

Técnicas de espectrometria foram aplicadas no estudo de inclusões em cristais gemológicos provenientes de veios hidrotermais que ocorrem em metaquartzitos da Formação Ouricuri do Ouro em contato com metaríolitos do Grupo Rio dos Remédios, base do Supergrupo do Espinhaço na região da Chapada Diamantina, Bahia. O estudo se iniciou com a análise de cristais de euclásio rosa-alaranjados de qualidade gemológica descobertos por volta de 2016. Posteriormente foram obtidos cristais de quartzo de mesma localidade. Inclusões euédricas de arsenoflorencita-(La) $[\text{LaAl}_3(\text{AsO}_4, \text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ foram identificadas tanto no euclásio como no quartzo. Microscopia eletrônica de varredura e a microsonda eletrônica, ambas acopladas à espectrometria de energia dispersiva de raios-X, confirmaram inclusões de arsenoflorencita-(La) com núcleos com maiores concentrações de fósforo e bordas mais ricas em arsênio. A espectrometria Raman confirmou a presença bandas que podem ser atribuídas a água molecular e a presença de grupos de hidroxila. Inclusões cilíndricas e anelares, que se apresentavam vazias no euclásio, estavam preenchidas por óxidos de manganês e bário nos cristais de quartzo.

Palavras-chave: gemologia, arsenoflorencita-(La), espectrometria, hidrotermalismo e determinação de origem.

Abstract

Spectrometry techniques were applied to study inclusions in gemological crystals from hydrothermal veins that occur in metaquartzites of the Ouricuri do Ouro Formation in contact with metarhyolites of the Rio dos Remédios Group, base of the Espinhaço Supergroup in the Chapada Diamantina region, Bahia. Study began with the analysis of pink-orange euclase crystals of gemological quality discovered around 2016. Subsequently quartz crystals from the same location were obtained. Euhedral inclusions of arsenoflorencite-(La) $[\text{LaAl}_3(\text{AsO}_4, \text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ were present inside euclase and in quartz crystals. Electron microscopy and electron microprobe, both coupled with energy dispersive X-ray spectrometry, confirmed the inclusion as arsenoflorencite-(La). Raman spectrometry confirmed the presence of water and hydroxyl stretching attributed bands. Cylindrical and ring-shaped inclusions which were empty in euclase, in quartz crystals were filled with manganese and barium oxide.

Keywords: gemology, arsenoflorencite-(La), spectrometry, hydrothermalism and origin determination.

1. Introdução

A determinação de origem das pedras preciosas é um dado valioso, tanto para o comércio, como para as ciências forenses. Nos últimos anos, a busca por esta informação tem ganhado ainda mais destaque devido ao aumento de materiais sintéticos disseminados nas diversas etapas da cadeia produtiva de joias e afins. A procedência geográfica de produção das gemas, intencionalmente ou não, é perdida ao longo da comercialização. Entretanto, o conhecimento acerca da localização geográfica das gemas é possível devido à estreita relação entre a gema e os processos geológicos que a originaram. As condicionantes geoquímicas atuantes na formação das gemas podem se manifestar através de inclusões, associação de fases mineralógicas e na disponibilização de elementos químicos inclusive em concentrações muito baixas, como traços ou cromóforos.

O Brasil é um país de destaque na produção de gemas, não apenas em quantidade, mas também em variedade mineralógica. Entretanto, foi a Suíça, nos anos 50, pioneira no desenvolvimento de técnicas analíticas não destrutivas voltadas para determinação de origem (GROAT et al., 2019). É importante destacar que o país europeu é reconhecido por verticalizar o valor dos mais diversos produtos, a exemplo do chocolate (cacau) e do café. O Brasil, por outro lado, mantém destaque para exportação de commodities e, no que tange as pedras preciosas, é o país produtor que menos agrega valor e este produto (SHORTELL & IRWIN, 2017). A falta de políticas públicas estratégicas, aliada a e elevada informalidade fazem com que o Brasil seja o país que menos reverte em benefícios para a sociedade a exploração dos seus recursos gemológicos.

Quartzo é um dos minerais mais abundantes na crosta terrestre com inúmeras aplicações, inclusive gemológica. Euclásio [BeAlSiO₄(OH)], por sua vez, é um mineral raro, geralmente gemológico e, embora pouco usual na joalheria, é muito apreciado por colecionadores. Foi descrito pela primeira vez no Brasil (HAÜY, 1792) a partir de amostras procedentes dos arredores de Ouro Preto - MG, localidade que se tornou a mais clássica e conhecida dos depósitos brasileiros deste mineral. Constitui o segundo mineral descrito no país. O primeiro foi o crisoberilo, cuja variedade gemológica mais valorizada é a alexandrita. Provavelmente o Brasil é o segundo maior produtor mundial de euclásio, superado apenas pela Colômbia. Os jazimentos de euclásio conhecidos até então se apresentam de duas gêneses distintas. A primeira corresponde a veios hidrotermais ricos em quartzo associados a rochas metamórficas. O segundo tipo genético corresponde a pegmatitos graníticos. A formação do quartzo cristalino, entretanto, é mais diversificada e além dos veios hidrotermais e de pegmatitos, podem ocorrer também como drusas em basaltos e em rochas metassedimentares.

Em 2016 um novo depósito de euclásio foi descoberto na região da Chapada Diamantina (Bahia), de interessante coloração rosa alaranjada intensa, em duas localidades distintas nos municípios de Érico Cardoso e Abaíra (GILLES-GUÉRY et al. 2022; QUEIROZ E SCHNELLRATH, 2022). Esta última ocorrência é associada a veios hidrotermais de quartzo. Desta forma, o presente estudo visa dar continuidade aos estudos em andamento, contribuir para o desenvolvimento das pesquisas gemológicas no país e, por meio do estudo das inclusões e de elementos traços, embasar técnicas para indicação de origem das pedras preciosas.

2. Objetivos

Analisar química- e mineralogicamente inclusões presentes nos cristais de quartzo e euclásio originados dos veios hidrotermais do sul da Chapada Diamantina na Bahia visando contribuir para a determinação de origem destes cristais com possibilidade de assinatura geoquímica.

- Identificar, caracterizar e registrar fotograficamente as inclusões por microscopia óptica;
- Identificar e caracterizar quimicamente as inclusões sólidas presentes por meio das técnicas de espectrometria disponíveis;
- Correlacionar a química das inclusões com o ambiente de formação geológica das gemas (euclásio e quartzo).

3. Materiais e Métodos

Cristais de euclásio bruto e quartzo polido foram examinados com microscópio óptico trinocular (Carls Zeiss, modelo Stemi 2000-C) usando o líquido de imersão 1-bromonaftaleno, para observação das diferentes inclusões presentes e suas características. Técnicas não destrutivas foram priorizadas, requisito essencial para análise de gemas e materiais de elevado valor agregado. Todavia, para caracterização de algumas inclusões foi necessário partir e polir amostras visando expor superficialmente as inclusões para suas análises químicas. Fotomicrografias foram obtidos com câmera Canon EOS 6D sob luz transmitida, difusa e polarizada.

As inclusões mais representativas foram analisadas pelo espectrômetro Raman (Horiba Jobin Yvon LabRAM800 HR) com um detector CCD resfriado termoeletricamente acoplado a um microscópio (Olympus BX41). Foram empregados; comprimento de onda de excitação de 532 nm, grade de 1800 linhas/mm, objetiva de longa distância de trabalho de 100x. Os espectros foram coletados na faixa de 100 a 3.800 cm^{-1} , acumulando cinco leituras consecutivas com tempo de integração de cinco segundos cada. A resolução espectral é de cerca de 0,5 cm^{-1} . Todas as amostras foram analisadas em temperatura ambiente. Os espectros das inclusões foram obtidos em orientação aleatória e correlacionados com o banco de dados mineralógico Ruff (LAFUENTE et al., 2015). Algumas inclusões não puderam ser identificadas por este método, seja por não apresentar correlação com o banco de dados mineralógico, ou por não apresentar desvio Raman diferente do mineral hospedeiro. Nestes casos, microscopia eletrônica de varredura com espectrometro de energia dispersiva (MEV-EDS) e/ou microanalisador de sonda eletrônica (EPMA).

Imagens de elétrons retroespalhados e análise química qualitativa das inclusões foram obtidas utilizando dois diferentes microscópios eletrônicos de varredura (MEV). FEI Quanta 400 ESEM acoplado a dois detectores de raios X de energia dispersiva (EDS) Bruker Nano Quantax 800 e um detector de desvio de silício de grande área XFlash 6|60 com tensão de aceleração de 20 kV e tamanho do ponto 5. Microscópio eletrônico de alta resolução (MEV-FEG) Zeiss Sigma 300 VP (*field emission gun*), acoplado a um detector EDS Bruker Nano Quantax 400. Ambos do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). As amostras foram polidas e revestidas com carbono.

Para análise química quantitativa da inclusão de arsenoflorencita-(La), utilizou-se a Microsonda Eletrônica do Laboratório de Microsonda Eletrônica do Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Trata-se de um equipamento Cameca modelo SXFive com cinco espectrômetros dispersivos de comprimentos de onda (WDS) e espectrômetro de energia dispersiva (EDS) acoplado a um microscópio. As análises pontuais foram realizadas utilizando 15 kV, intensidade de corrente de 20 nA e diâmetro do feixe de 1 μm e tempo de análise variando de 5 a 30 s por elemento de acordo com a abundância esperada nos minerais. Foram utilizados os seguintes padrões de calibração: arsenieto de gálio (GaAs) para As, apatita para P, espodumênio para Al, CaSiO_3 para Si e Ca, SrSO_4 para S e Sr, BaSO_4 para Ba, CePO_4 para Ce, LaPO_4 para La, PrPO_4 para Pr, NdPO_4 para Nd, SmPO_4 para Sm e DyPO_4 para Dy. Os cristais utilizados foram TAP para Si, Al e As; LPET para Ca, P, S, Sr e Ba; e LLIF para Fe, La, Ce, Pr, Nd, Sm e Dy. Os elementos Pr, Nd, Sm e Dy foram analisados na linha L β para evitar sobreposição de picos. A fórmula química do mineral foi calculada a partir do método proposto por Janeczek & Ewing (1996).

4. Resultados e Discussão

Amostras de euclásio rosa-alaranjados foram estudadas pelo LAPEGE que reportou a presença de dois depósitos distintos (QUEIROZ E SCHNELLRATH, 2022). A principal diferença entre os cristais das duas ocorrências foram zoneamento de cor, aspectos cristalográficos e presença de inclusões. Foram estudados também cristais de quartzo de localidade próxima a um destes depósitos, com um quadro de inclusões muito semelhantes ao encontrado no euclásio. Na figura 1 estão os registros de duas das referidas inclusões.

Nas amostras de euclásio as inclusões de hábito fibroso, circulares e cilíndricas, se demonstraram vazias, tanto nas imagens do MEV, como através da ausência de sinal Raman específico. A espectrometria Raman não foi efetiva para determinação destas inclusões também nos cristais de quartzo. Apenas o sinal do hospedeiro foi representado nos espectros Raman coletados. Nos cristais de quartzo, todavia, foi possível verificar que estas estruturas estavam preservadas através do MEV. Além da saturação de cor mais clara, por EDS confirmou-se a presença de óxido e de Mn, Ba, Pb, Fe, como elementos maiores.

Para a inclusão euédrica, os espectros Raman coletados tanto para as inclusões no quartzo como para as inclusões no euclásio apresentaram similaridade entre eles. O espectro se demonstrou complexo e embora não tenha apresentado correlação com materiais existentes no banco de dados mineralógico Ruff, foi possível notar a presença de uma banda larga em torno de 2980 cm^{-1} , atribuída a presença de água e uma intensa banda estreita e bem definida em 3576 cm^{-1} associada à vibração de estiramento do OH.

Quimicamente, este mineral foi analisado primeiro por MEV-EDS, que confirmou se tratar de um fosfato/arsenato de alumínio e lantânio. A presença de H_2O e OH foi interpretada através de espectrometria Raman, ou seja, trata-se de um fosfato/arseniato hidratado. O espectro obtido pode ser correlacionado com o publicado por Frost et al. (2013) para a florencita-(La) pela sua semelhante, porém ainda mais complexo possivelmente em razão da presença do arsênio.



Figura 1. Microscopia óptica das inclusões em cristais de quartzo. A) Conjunto de cristais de arsenoflorencita-(La). B) Inclusão anelar constituída de óxido de manganês e bário.

A quantificação química dos elementos foi feita através da análise com a microsonda eletrônica. A média dos resultados está na tabela 1 e confirma a presença de Al, P, As e La como elementos maiores. Em diagrama ternário do supergrupo das alunitas foram plotados os resultados analisados. A predominância de íons fosfato (PO_4)³⁻ ou arseniato (AsO_4)³⁻, quando elementos terras raras ocupam o sítio de principal cátion, permite a classificação de tais fases nos grupos florencita ou arsenoflorencita (Back, 2018 e Jambor, 1999). O mineral analisado se caracterizou como uma solução sólida entre a florencita-(La) e arsenoflorencita-(La).

Tabela 1. Média dos resultados analíticos da microsonda eletrônica.

Óxido (%)	Média	Min.	Max.
SiO ₂ (%)	0,18	0,06	0,33
SO ₃ (%)	0,31	0,08	0,5
P ₂ O ₅ (%)	15,80	12,47	18,61
As ₂ O ₅ (%)	15,61	12,22	19,61
Al ₂ O ₃ (%)	28,51	27,58	30,59
La ₂ O ₃ (%)	24,44	23,08	25,73
Ce ₂ O ₃ (%)	0,22	0,13	0,30
Pr ₂ O ₃ (%)	1,35	1,05	1,65
Nd ₂ O ₃ (%)	2,48	1,98	2,81
Sm ₂ O ₃ (%)	0,02	n.d	0,15
Dy ₂ O ₃ (%)	n.d.	<l.d.	n.d.
CaO (%)	0,26	0,18	0,37
SrO (%)	0,24	<l.d	0,37
H ₂ O _{calc} (%)	9,89	9,80	10,04
Total	99,22	98,59	100,02
ΣETR	28,51	27,16	30,51

*n.d = Não determinado

<l.d. = abaixo do limite de detecção

5. Conclusão

A presença de inclusões arsenoflorencita-(La) foi confirmada por microscopia eletrônica de varredura e microanálise por espectrometria de energia dispersiva (MEV-EDS), enquanto os dados de composição por microanálise por sonda eletrônica (EPMA) revelaram a solução sólida associada à substituição entre $(\text{PO}_4)_3^-$ e $(\text{AsO}_4)_3^-$. Espectrometria Raman foi fundamental para indicação da fase hidratada do material.

A técnica MEV-EDS se mostrou eficiente para detectar a presença de óxido de manganês e bário em inclusões aciculares não totalmente preenchidas no quartzo. Estudos adicionais para a caracterização da fase ainda se fazem necessários. Entretanto, a apresentação de um quadro de inclusões muito semelhantes e de mesmo hábito, indica mesma origem para ambos os cristais analisados. É relevante ressaltar que as inclusões cilíndricas e anelares são pouco usuais em minerais e embora vazias nos cristais de euclásio, confirmam esta correlação genética. Sugerem-se duas possibilidades para o óxido de manganês não ter sido identificado no euclásio. Uma delas é de que o manganês presente tenha sido incorporado à estrutura cristalina como elemento cromóforo, causando o tom inusitado de rosa-alaranjado. Outra possibilidade é de posterior dissolução destes óxidos por meio de percolação de outros fluidos. A estrutura cristalina do quartzo tende a se comportar de forma mais coesa, enquanto os planos de clivagem presentes no euclásio possam proporcionar fragilidades e se comportar como microdutos para eventual lixiviação.

Pode-se concluir ainda que a geração destes cristais ocorreu em ambiente geológicos hidrotermal de característica oxidante, abundante em manganês e com presença de elementos terras raras leves, principalmente lantânio. A presença do mineral do grupo das alunitas quase sem sulfetos evidenciam pH de neutro a ácido. Com o avanço tecnológico, as metodologias analíticas estão cada vez mais assertivas para indicar a origem das pedras preciosas, no entanto, é necessário o desenvolvimento de pesquisas e banco de dados que embasem este conhecimento. Desta forma o presente trabalho visa contribuir junto ao laboratório de pesquisas gemológicas-LAPEGE, neste desenvolvimento.

6. Agradecimentos

Agradeço ao MCTI e CNPq pelo fomento à capacitação técnica, científica e de inovação das unidades de pesquisas. Também agradeço ao CETEM pela infraestrutura disponibilizada para esta pesquisa, em especial a do Laboratório de Pesquisas Gemológicas – LAPEGE e Laboratório Multiusuário de Caracterização Tecnológica - LMCT.

7. Referências Bibliográficas

BACK, M. 2018. **Fleischer's Glossary of Mineral Species**, Tucson AZ: Mineralogical Record Inc. (12 ed.). p. 434.

FROST, R.L., XI, Y., SCHOLZ, R., TAZAVA, T. (2013) Spectroscopic characterization of the phosphate mineral florencite-La – $\text{LaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_6$, a potential tool in the REE mineral prospection. *Journal of Molecular Structure*, 1037: 148-153.

GILLES-GUÉRY, L., QUEIROZ, L. A. V. Q., SCHNELLRATH, J., WILLIAMS, B., WILLIAMS, C., BARBOSA, T.C., LAURS, B. M., GALOISE, L. & CALAS, G. 2022. Pink Orange Euclase from Bahia, Brazil. **The Journal of Gemmology** 38(1), 44-62.

GROAT, L.A., GIULIANI, G., STONE-SUNDBERG, J., SUN, Z., RENFRO, N. D., PALKE, A.C. 2019. **Gems & Gemology**, Vol. 55, No. 4, pp. 512-535.

HAÜY, R. J., 1792. **De l'Euclase — Observations sur la Physique, sur l'Histoire Naturelle et sur les Arts** 41: 155—156. Disponível em: <https://rruff.info/rruff_1.0/uploads/OSLP41_155.pdf> Acesso em: novembro de 2023.

JAMBOR, J.L. (1999) Nomenclature of the alunite supergroup. *Can.Mineral.*, 37: 1323-1341.

JANECZEK, J., EWING, R.C. (1996) Florencite-(La) with fisiogenic REEs from a natural fission reactor at Bangombe, Gabon. **Am. Mineral.**, 81: 1263-1269.

LAFUENTE, B., DOWNS, R. T., YANG, H., STONE, N. The power of databases: **the RRUFF project**. In: Highlights in Mineralogical Crystallography, T Armbruster and R M Danisi, eds. Berlin, Germany, W. De Gruyter, pp 1-30. 2015 disponível em (<https://rruff.info/>).

QUEIROZ, L.A.V.; SCHNELLRATH, J. 2022. Aplicação de técnicas analíticas não destrutivas na caracterização de pedras preciosas: estudo de caso do euclásio rosa-alaranjado da Bahia. **CETEM/MCT. Jornada PCI**. Disponível em <<http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/2675/1/Luiza%20Almeida%20Villar%20de%20Queiroz.pdf>> . Acesso em 11/11/2023

SHORTELL, Paul; IRWIN, Emma. Governing the gemstone sector: Lessons from global experience. **Natural Resource Governance Institute**. UK Department of International Development and Australian Department of Foreign Affairs and Trade, 2017.

Desenvolvimento de compósito de policarbonato e resíduos de rochas ornamentais para utilização como armações de óculos

Development of polycarbonate and ornamental rock waste composite for use as eyeglass frames

Marceli do Nascimento da Conceição
Bolsista PCI, Eng. de Materiais, D.Sc.

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro
Supervisor, Eng. Químico, D. Sc.

Resumo

Iniciativas de reciclagem ou utilização de resíduo sólido desempenham um papel crucial na redução da carga ambiental, minimizando resíduos sólidos e promovendo a reutilização eficiente de recursos. A transferência de tecnologia entre Centros de Pesquisa e indústria é vital para implementar descobertas científicas, resultando não apenas em avanços científicos, mas também na melhoria dos processos industriais. Em relação aos materiais poliméricos, o policarbonato destaca-se por sua transparência, resistência ao impacto e estabilidade dimensional sendo aplicável em setores. A formulação de compósitos particulados de baixo custo oferece uma solução econômica, aprimorando propriedades mecânicas. Portanto, o presente estudo teve como objetivo a incorporação de resíduos do beneficiamento do Mármore Bege Bahia (BB), com tamanho inferior a 20 μm , na matriz do policarbonato, visando à caracterização das alterações proporcionadas pelas partículas minerais. O resíduo foi processado por meio de separação granulométrica e desaglomeração. Foram gerados compósitos contendo 0, 2, 5, 8 e 10 % em massa de BB, sendo realizados testes mecânicos de tração, flexão e sonelastic, além de ensaios reológicos. Os resultados indicaram que a tensão e alongamento máximo permaneceram dentro da média em até 5% de partículas. Os módulos elásticos medidos por sonelastic e flexão apresentaram ligeiro aumento, ideal para objetos que serão flexionados durante o uso. Por fim, houve redução da viscosidade complexa, ideal para confecção de objetos com pequenos detalhes.

Palavras-chave: resíduo de rocha ornamental; rocha ornamental; policarbonato.

Abstract

Recycling initiatives or the utilization of solid waste play a pivotal role in mitigating environmental impact by diminishing solid waste and fostering the efficient reuse of resources. The technology transfer between academia and industry is indispensable for the implementation of scientific discoveries, yielding not only scientific advancements but also enhancements in industrial processes. Concerning polymeric materials, polycarbonate stands out for its transparency, impact resistance, and dimensional stability, rendering it applicable across various sectors. The formulation of low-cost particulate composites provides an economical solution, refining mechanical properties. Thus, the current study aimed to incorporate fine mineral waste, with a size below 20 micrometers, into the polycarbonate matrix, with the objective of characterizing the alterations induced by the particles.

Particles derived from the cutting process of Beige Bahia marble slabs underwent solely particle size separation and deagglomeration. Following the formulation of distinct compositions (0, 2, 5, 8, and 10% of BB), mechanical tests (tensile, flexural, sonelastic) and rheological tests were conducted. The stress and maximum elongation remained within average values for up to 5% of particles. The elastic moduli measured by sonelastic and flexural tests exhibited a slight increase, ideal for objects subjected to flexion during usage. Lastly, there was a reduction in complex viscosity, ideal for the fabrication of objects with intricate details.

Keywords: dimension stone waste, ornamental rock, polycarbonate.

1. Introdução

O desenvolvimento de iniciativas destinadas à reciclagem vem sendo uma questão de responsabilidade das recentes pesquisas, dada a urgência em abordar resíduos e promover práticas sustentáveis. Tais esforços desempenham papel crucial na atenuação da carga ambiental, mediante a minimização da geração de resíduos sólidos e a promoção da reutilização de recursos. Após o desenvolvimento e otimização sobre o uso de resíduos sólidos a próxima etapa seria a implementação pela indústria e então comercialização dos produtos gerados. Assim, a transferência de tecnologia proveniente de pesquisas desempenha um papel crucial na integração entre o ambiente de pesquisa e a indústria, propiciando a implementação prática de descobertas científicas. Os resultados do trabalho realizado manifestam-se não apenas em avanços científicos, mas também na melhoria dos processos industriais e na promoção do desenvolvimento econômico sustentável.

O policarbonato (PC) é um polímero termoplástico valorizado por sua transparência, resistência ao impacto e estabilidade dimensional mesmo em temperaturas elevadas sem deformação significativa, sendo crucial em ambientes adversos. Destaca-se como material polimérico versátil em diversos setores industriais. Composto por unidades de carbonato combina rigidez e flexibilidade, sendo amplamente utilizado em eletrônicos ou em dispositivos médicos, ou seja, peças pequenas que se deseja manter um nível de detalhamento. Já a boa resistência ao impacto e estabilidade dimensional, tornando-o uma escolha na fabricação de objetos que se deseja preservar pequenos detalhes (GOHIL E JOSHI, 2022; MU et al. 2022).

Na indústria os aspectos visuais são um dos principais pilares na comercialização de produtos. Outro aspecto importante está na própria fabricação dos produtos e gastos envolvidos. Sendo o policarbonato um polímero de engenharia, sua processabilidade será mais difícil devido às características inerentes das macromoléculas. Dessa forma, um dos modos utilizados para a modificação da matriz polimérica ocorre pela formulação de materiais compósitos particulados. Estes oferecem vantagens combinando propriedades mecânicas superiores com custo acessível. A abordagem econômica viabiliza adoção em larga escala, destacando-se como solução eficaz e viável economicamente em diversas aplicações industriais.

O Brasil representa um dos principais fornecedores de rocha ornamental no âmbito mundial e, segundo a ABIROCHAS (2023) houve ainda um aumento significativo na exportação nos últimos anos. De outra forma, os resíduos gerados durante o beneficiamento decorrem em uma problemática que deve ser minimizada pela

comunidade científica (RIBEIRO E CONCEIÇÃO, 2011, RIBEIRO et al 2015 e RIBEIRO et al., 2023). Os resíduos gerados no beneficiamento das rochas ornamentais são oriundos das principais rochas como: mármore, calcários, ardósias, granitos, dentre outras pedras. Pedregulhos, fragmentos ou pó, representam uma questão relevante com implicações ambientais devido ao volume de gerado e por não apresentarem valor comercial são classificados como resíduo, que totalizam cerca de 80% do processo. Dessa forma, há necessidade de abordagens inovadoras e sustentáveis para lidar com o resíduo de rocha ornamental no cenário brasileiro, destacando a importância de estratégias eficazes para mitigar seus impactos ambientais e promover a gestão sustentável desses materiais.

2. Objetivos

O objetivo do presente trabalho foi aplicar os resíduos de rocha na matriz do PC atendendo a solicitação de uma empresa de produção de armações de óculos que indicou interesse na transferência de propriedade da PI221109118311. Foi realizada a incorporação do resíduo de rocha do Mármore Bege Bahia, com tamanho de partícula inferior a 20 μm , na matriz de policarbonato e então se verificou as modificações mecânicas que são proporcionadas pelas partículas minerais na matriz polimérica.

3. Material e Métodos

O PC foi fornecido pela empresa na qual está sendo realizada a transferência da tecnologia. O resíduo mineral é oriundo do beneficiamento Mármore Bege Bahia da região de Ourolândia na Bahia, que devido à sua granulometria ultrafina, foi apenas peneirado a úmido. Após o peneiramento as partículas, foram secas e desaglomeradas de modo que pelo menos 70% apresentassem tamanho de partícula de 20 μm . A uniformização do compósito foi conduzida utilizando o equipamento de mistura interna Haake Rheomix OS, fabricado pela empresa ThermoFisher, equipado com um reômetro de torque acoplado e um rotor tipo roller, operando a uma temperatura de 250 °C por cerca de 10 minutos. Inicialmente, o PC foi introduzido na câmara de mistura, seguido pela adição do resíduo de rocha após 3 minutos. Realizou-se um total de 5 misturas, com percentual mássico variando em 0, 2, 5, 8 e 10% em peso, denominadas PC00, PC02, PC05, PC08 e PC10, respectivamente. Simultaneamente, a reometria de torque foi executada para avaliar a processabilidade da mistura, monitorando o valor do torque do rotor durante o processo de homogeneização para análise do custo de produção. Repetiu-se o procedimento utilizando-se resíduos de ardósia e mármore a pedido da empresa.

Para produção dos corpos de prova, os mesmos foram secos e prensados em prensa Marconi, modelo MA 098/A400, a uma temperatura de 240 °C por 15 minutos. A etapa de resfriamento foi conduzida utilizando uma prensa hidráulica em temperatura ambiente por 10 minutos. Ao término do processo, foram obtidas placas com dimensões com 2 mm de espessura, as quais foram posteriormente cortadas em corpos de prova para os ensaios mecânicos e termográficos.

O teste de tração foi realizado na máquina EMIC modelo DL-3000, equipada com uma célula de carga de 100 kgf ou 1000 N, em corpos de prova com dimensões de 1,5 por 6,5 cm. A análise de flexão foi realizada em três

pontos de referência na máquina EMIC, empregando uma célula de carga de 100 kgf ou 1000 N. As amostras, caracterizadas por uma espessura média de 2 mm, uma largura média de 14 mm e um comprimento médio de 50 mm. Os ensaios mecânicos não destrutivos incluíram a determinação do módulo elástico por meio do teste de impulso de vibração longitudinal, utilizando o equipamento Sonelastic ® Stand Alone, conforme a norma ASTM E1876-22.

Quanto ao teste de reologia, foi executado utilizando um reômetro da marca Anton Paar, com um tempo de análise aproximado de 30 minutos a uma temperatura de 240 °C, empregando corpos de prova com dimensões de 2 por 2 cm.

4. Resultados e Discussão

Os resultados do ensaio mecânico estão representados de forma gráfica na Figura 1, tanto para a tensão na força máxima quanto para o alongamento na força máxima de ruptura (Figuras 1A e 1B, respectivamente). Verifica-se que a incorporação de 5% em massa de resíduo mineral não foi capaz de alterar significativamente as propriedades de tensão máxima e alongamento na força máxima e este padrão de comportamento é de interesse, uma vez que as partículas adicionadas conferem um aumento no módulo de rigidez e as características de alongamento foram preservadas, indicando uma resposta mecânica viável nessas condições.

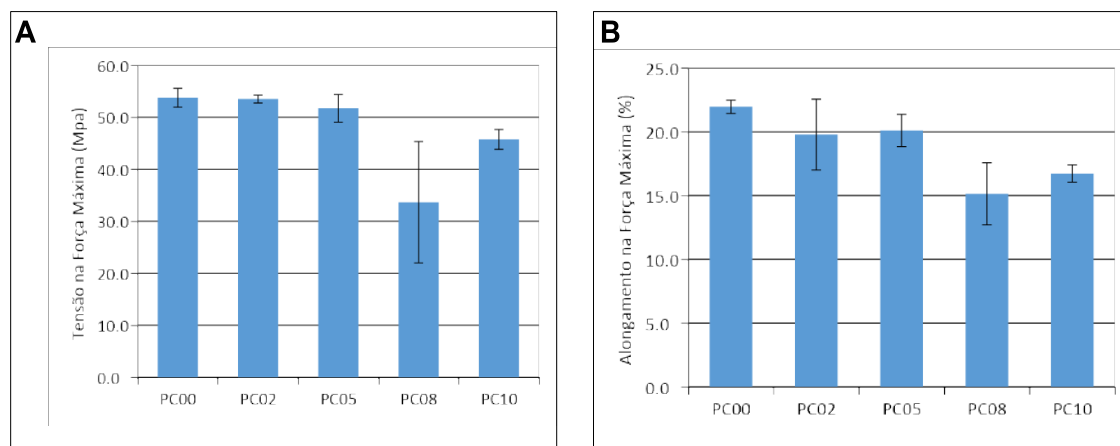


Figura 1. Tensão na força máxima (A) e alongamento na força máxima (B).

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados obtidos por meio da análise não destrutiva do módulo elástico no modo de flexão onde se observa uma correlação direta entre o incremento na concentração de resíduo mineral na matriz polimérica e o correspondente aumento nos valores do módulo elástico. Esse fenômeno indica que a introdução progressiva do resíduo mineral está associada a uma elevação na rigidez do compósito, contribuindo, por conseguinte, para uma maior resistência ao risco.

Tabela 1. Módulo elástico por análise não destrutiva.

Amostra	PC00	PC02	PC05	PC08	PC10
E(Mpa)	2,20 ± 0,11	2,20 ± 0,12	2,50 ± 0,07	2,61 ± 0,08	2,69 ± 0,09

Os resultados do ensaio de flexão de três pontos estão apresentados na Figura 2 onde está disposto o módulo elástico oriundo do ensaio de flexão (E_b). Os resultados permanecendo dentro da faixa média, com uma ligeira elevação na média das composições ensaiadas com o aumento mássico de partículas. Este padrão de comportamento é de particular importância, especialmente quando se considera a aplicação prática das peças que serão submetidas a tensão de flexão durante seu uso. Dado que um dos focos da presente investigação reside na transferência de tecnologia advinda da patente PI221109118311 para a indústria de fabricação de armação de óculos, torna-se imperativo que as hastes do compósito apresentem boas propriedades em termos de resistência à flexão.

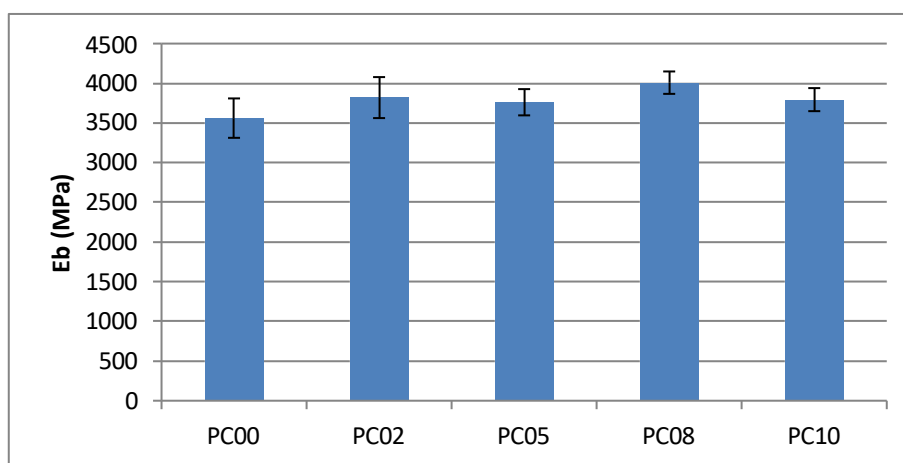


Figura 2. Ensaio de flexão em 3 pontos nas composições de PC00 a PC10.

As Figuras 3A-E apresentam os resultados de MEV das composições com 0, 2, 5, 8 e 10%, respectivamente, onde não se observaram que não há diferenças significativas entre as amostras compostas, indicando uma homogeneidade notável nas características morfológicas examinadas. As superfícies fraturadas exibiram um padrão de fratura típico de materiais rígidos, sugerindo uma resposta coesa do compósito em termos de integridade estrutural. Observou-se uma dispersão eficaz das partículas na matriz polimérica, o que pode ser atribuído à natureza química do policarbonato e das partículas carbonatadas.

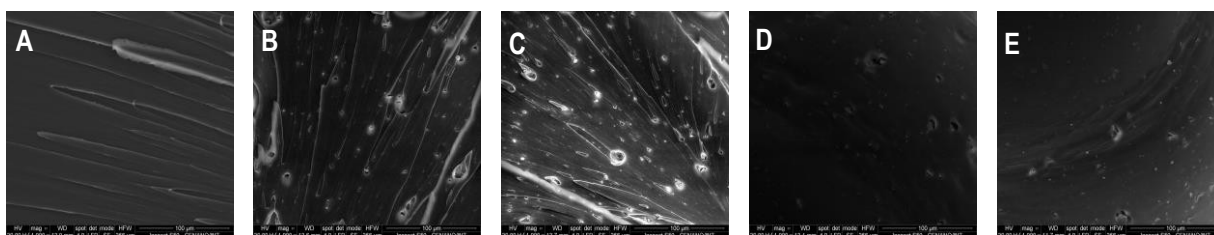


Figura 3. (a) MEV após fratura das amostras com 0% de carga, (b) 2% de carga, (c) 5% de carga, (d) 8% de carga e (e) 10% de carga mineral.

Na Figura 4 estão apresentados os resultados da viscosidade complexa tanto para o policarbonato (PC) puro quanto para os compósitos. Inicialmente ocorre um platô Newtoniano sem variação da viscosidade em diferentes taxas de cisalhamento. A amostra de PC apresentou na ordem de 2000 Pa.s, com 2 e 5% de BB foi na ordem de 1000 Pa.s-1 no platô newtoniano. Já as amostras com 8 e 10% esse valor foi na ordem de 200 Pa.s. A redução

da viscosidade mesmo em condições de baixas taxas de cisalhamento indica maior facilidade de preenchimento do molde de injeção (BARCZEWSKI E MYSIUKIEWICZ, 2018).

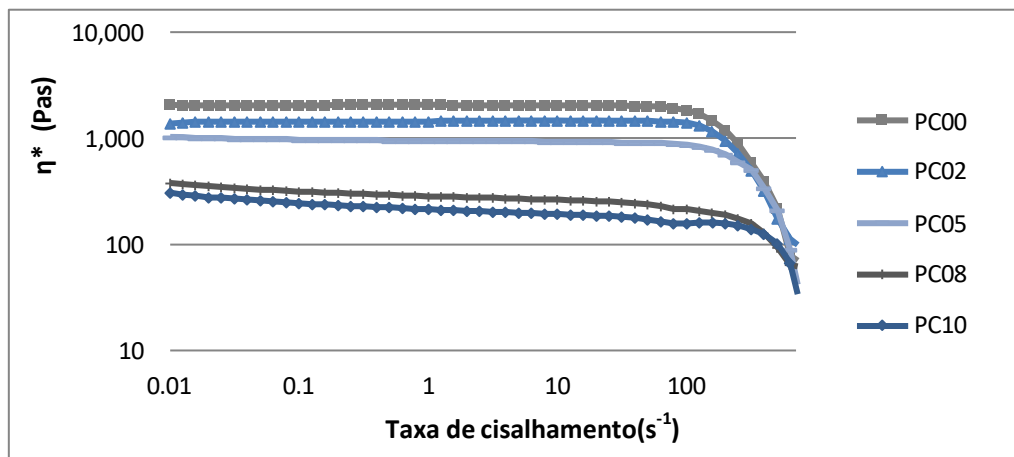


Figura 4. Viscosidade complexa das composições PC00 a PC10.

Na Figura 5-A, é possível visualizar a imagem da armação de óculos fabricada pela empresa utilizando o resíduo Bege Bahia. Nota-se que o produto exibe uma tonalidade que guarda semelhança com a do pó da rocha correspondente. A congruência na coloração sugere a ausência de oxidação do resíduo ao longo das fases de processamento, incluindo a extrusão, a fabricação dos *pellets* e a etapa de moldagem por injeção, destinada a conferir forma ao objeto de interesse. Já na Figura 5-B se observa as novas formulações geradas com diferentes resíduos para a realização de novos testes pela empresa.

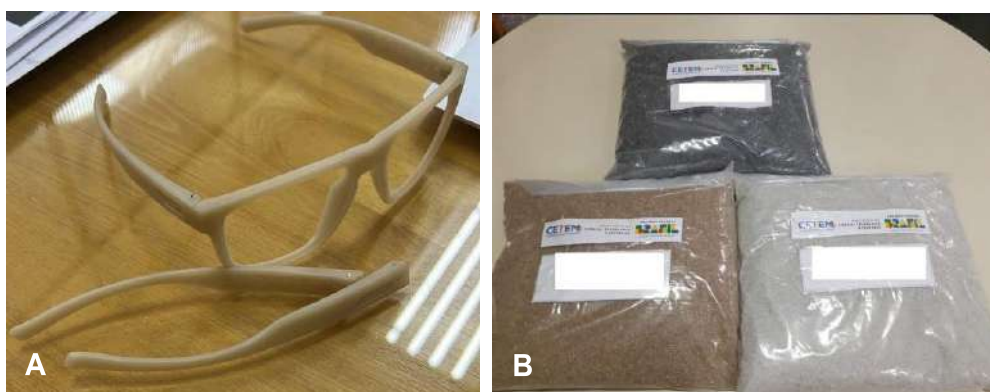


Figura 5. Armação de óculos com resíduo BB (A) e novas composições produzidas com diferentes resíduos minerais para novos produtos (B).

5. Conclusão

Os resultados indicam que a adição de até 5% em massa de resíduo do Mármore bege Bahia na matriz do PC não impacta significativamente suas propriedades mecânicas. Porém, foi observado ligeiro aumento no módulo de flexão, uma característica muito importante para o produto final, mantendo a viabilidade técnica. A análise por MEV revela homogeneidade morfológica e superfícies fraturadas típicas de materiais rígidos e contribui para a compreensão da viabilidade técnica da incorporação de resíduos minerais na fabricação de compósitos de polycarbonato com resíduo mineral. A redução dos valores da viscosidade complexa de 2000 para 200 Pa.s

indicam menos custos energéticos durante o processamento da massa polimérica e mais facilidade de preenchimento de moldes de cavidades pequenas. O estudo destaca a importância das iniciativas de reciclagem e reutilização de resíduos sólidos na redução do impacto ambiental, enfatizando a transferência de tecnologia como um catalisador para avanços científicos e desenvolvimento econômico sustentável.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Núcleo de Inovação Tecnológica do CETEM, na pessoa da Dra. Monica Monerat pelos esforços nessa transferência de tecnologia, ao técnico Cleverson Fernandes do INT pelo apoio técnico. Ao Instituto Nacional de Tecnologia e à UERJ pela infraestrutura e ao CNPq pelo apoio financeiro.

7. Referências Bibliográficas

ABIROCHAS (2023) Balanço das exportações e importações de rochas janeiro a maio de 2023.

BARCZEWSKI, M. e MYSIUKIEWICZ, O. (2018) Rheological and Processing Properties of Poly(lactic acid) Composites Filled with Ground Chestnut Shell. *Polymer(Korea)*, vol. 42, no. 2, pp. 267-274. doi.org/10.7317/pk.2018.42.2.267.

GOHIL, M., JOSHI, G. (2022). "Perspective of polycarbonate composites and blends properties, applications, and future development: A review." In Altalhi, T., Inamuddin (Eds.), *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science* (pp. 393-424). Elsevier. doi: 10.1016/B978-0-323-99643-3.00012-7.

MU, X., JIN, Z., CHU, F., CAI, W., ZHU, Y., YU, B., SONG, L., & HU, Y. (2022). High-performance flame-retardant polycarbonate composites: Mechanisms investigation and fire-safety evaluation systems establishment. *Composites Part B: Engineering*, 238, 109873. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109873>.

RIBEIRO, R.C.C.; OLIVEIRA, M. G. E VELOSO, F., (2015) Processo de formação de armações de óculos utilizando resíduos de pedra sabão e polipropileno, PI221109118311, INPI.

RIBEIRO, R. C. C., CONCEIÇÃO, M. N., BASTOS, D. C. E BASTOS, M. M.T., (2023) Processo para geração de cápsulas de café biodegradáveis contendo resíduos de rochas ornamentais como fontes de fertilizantes de solos, BR 10 2023 011665 5 INPI.

RIBEIRO, R. C. C., OLIVEIRA, M. G., ARRUDA, C. M. R, CARRISO, R. C. C E RIBEIRO, L., (2011) Processo de formação de compósitos poliméricos utilizando como carga resíduos gerados na lavra e no beneficiamento de mármore e calcários ornamentais, Patente depositada 221109118311, INPI.

Avaliação do gnaiss facoidal presente na fachada no 1º prédio dos correios no Brasil

Assessment of facoidal gneiss present on the facade of the 1st post office building in Brazil

Marcelle Lemos Amorim de Cerqueda

Bolsista PCI, Geóloga, D.Sc.

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

Supervisor, Geóloga, Eng. Químico, D.Sc.

Resumo

Esse trabalho analisou o estado de conservação das pedras das fachadas do 1º prédio dos Correios no Rio de Janeiro, por meio da avaliação *in situ* das fachadas e uma pequena amostra de mão. Foram realizados ensaios de dureza Leeb e coleta de águas de lavagem, avaliadas por espectrometria de emissão óptica com plasmas indutivamente acoplado e de absorção atômica nas fachadas e a amostra de mão foi avaliada por meio da difratometria de raios-X e microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva associada. A caracterização indicou uma composição mineralógica predominante em quartzo, biotita, muscovita e feldspato, a dureza Leeb indicou valores em torno de 500 HLD, indicando alta dureza da rocha. A porosidade da rocha foi de 1,39%. Os resultados das águas de lavagem por ICP-OES e AAS mostraram maiores valores percentuais em Na+1, K+1, Mg+2 que podem estar atribuídos à composição da rocha e também ao spray salino. O alto teor de enxofre total relaciona-se com o tráfego de veículos automotores e o fósforo associa-se aos dejetos dos pássaros.

Palavras-chave: gnaiss facoidal; rochas do patrimônio, caracterização mineralógica e química.

Abstract

The work analyzed the conservation of heritage stone in facades of the Correios *in loco* and using small sample. The analyzes were carried in the facades and with the hand sample using Leeb hardness, sample collect and mineralogical and chemical characterization analyzes through X-ray diffractometry, scanning electron microscopy with associated energy dispersive and optical emission spectrometry with inductively coupled and atomic absorption plasmas. The mineralogical and chemical characterization by XRD, SEM-EDS, ICP-OES and AAS showed a predominant mineralogical composition in quartz, biotite, muscovite and feldspar, the Leeb hardness presented median values below 450 HLD. The apparent porosity presents a range of 1.39% for the sample. The data obtained from the ICP-OES and AAS analyzes showed higher percentage values in Na, K, Mg that can be attributed to the composition of the rock and saline spray. The total S content is related to motor vehicle traffic and P is associated with bird droppings.

Keywords: facoidal gneiss; heritage stone, mineralogical and chemical characterization.

1. Introdução

A edificação situada na Rua Primeiro de Março, número 64, caracteriza-se por ser uma construção histórica, inaugurada em 1743 como a sede do Correio Geral do Rio de Janeiro (Figura 1A). O prédio possui três pavimentos e um mezanino, ocupando um quarteirão inteiro, sendo o seu acesso principal a rua Primeiro de Março (entrada), a rua do Rosário (lateral direita), a Travessa Tocantins (lateral esquerda) e a rua Visconde de Itaboraí (aos fundos). As fachadas da edificação são mistas, compostas por alvenaria e cantarias em pedras, predominantemente o gnaisse facoidal, em maior quantidade no primeiro pavimento e também em batentes de portas e janelas.

O gnaisse facoidal, conhecido como “a mais carioca das rochas” é utilizada como pedra em diversas edificações históricas no Rio de Janeiro como o Centro Cultural Banco do Brasil, o Palácio do Catete e o Museu de Ciências da Terra/DNPM ou Palácio da Geologia, dentre outros (MANSUR et al., 2008; RIBEIRO et al., 2019).

Localizado no centro da cidade do Rio de Janeiro o prédio sofre, atualmente (Figura 1B), intensamente com a poluição local e suas fachadas de gnaisse facoidal vem sofrendo constantes alterações ao longo do tempo e as avaliações efetuadas na pedra buscam a compreensão dos danos ao longo do tempo dessa edificação.



Figura 1A: Prédio dos Correios em 1743. Figura 1B: Prédio dos Correios em 2023.

2. Objetivos

A pesquisa teve como objetivo a caracterização e avaliação dos danos do gnaisse facoidal presente nas fachadas pertencentes à edificação histórica dos Correios.

3. Material e Métodos

As avaliações do estado de conservação do gnaisse facoidal das fachadas da edificação dos Correios foram realizadas por meio da avaliação macroscópica, determinação de dureza Leeb e coleta de águas de lavagem nas fachadas, além da avaliação de amostras recolhidas, por meio de análises mineralógica e química.

3.1 Caracterização macroscópica, avaliação de danos e amostragem *in loco*

A análise *in loco*, a olho nu e com o auxílio de uma lupa mão, visando a caracterização mineralógica e textural do gnaiss facoidal. Posteriormente, foram efetuados os mapeamentos de danos encontrados nas pedras conforme o glossário ICOMOS (2008). O diagrama de blocos apresentado na Figura 2 indica as etapas efetuadas no estudo.

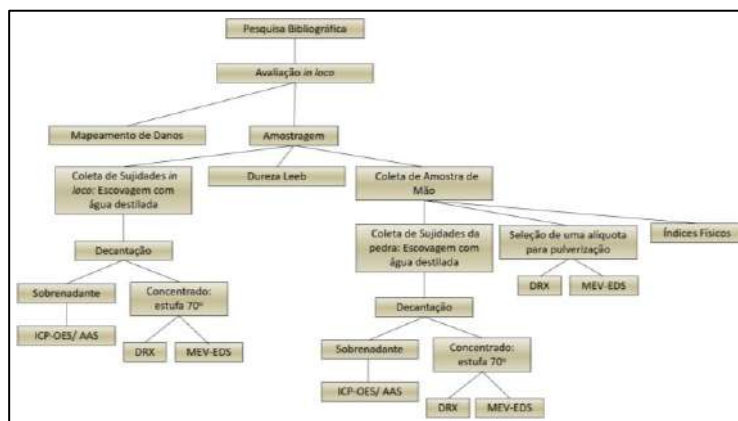


Figura 2. Diagrama de blocos das etapas efetuadas no projeto.

3.2 Dureza superficial leeb

A dureza superficial Leeb foi realidade *in loco*, em quatro áreas distintas do paredão e na amostra de mão utilizando o equipamento Equotip, da marca Proceq, sonda tipo D adaptando o método de Wilhelm et al. (2016) e a norma ASTM A956-12.

3.3 Determinação dos índices físicos

A determinação dos índices físicos da amostra de rocha foi realizada em conformidade com a norma ABNT NBR 15.845-2 (2015) determinando-se a porosidade, densidade e absorção de água aparente em um fragmento recolhido da fachada.

3.4 Avaliação das águas de lavagem

As águas destiladas recolhidas nas lavagens das fachadas foram avaliadas por meio das técnicas de ICP OES e AAS. Tal, análise investigou os analitos presentes que possam estar relacionados à degradação da pedra pela ação dos poluentes no entorno (SANTOS, 2009; COLZATO, 2023; SOUZA, RIBEIRO, 2021).

3.5 Análise mineralógica

Para a análise mineralógica o fragmento de rocha foi peneiramento abaixo de 106 μm segundo LUZ et al., 2004 e as amostras obtidas após o peneiramento foram acondicionadas em um amostrador, com auxílio de um gabarito e submetidas ao equipamento Bruker-D8 Endeavor, com a obtenção dos difratogramas através do método do pó, nas seguintes condições de operação: radiação $\text{CoK}\alpha$ (40 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° (2 θ) por passo, com tempo de contagem de 0,5 segundos por passo e coletados de 4 a 80° (2 θ), com

detector sensível à posição LynxEye. As interpretações qualitativas dos espectros obtidos foram realizadas utilizando o banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker DiffracPlus.

3.6 Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva associada (MEV-EDS).

As amostras para a análise por meio de MEV-EDS foram acondicionadas em uma haste do equipamento, com o auxílio de uma fita dupla face e metalizadas em prata no equipamento SCD 005 da Bal-Tec.

Posteriormente foram submetidas ao microscópio eletrônico MEV FEI Quanta 400 com EDS acoplado Espirit. da Bruker para a aquisição das imagens e utilização da energia dispersiva. Através do EDS foi possível obter a composição química das amostras (O'DRISCOLL, 2023).

4. Resultados e Discussões

4.1 Caracterização macroscópica, avaliação de danos e amostragem in loco

As rochas analisadas nas fachadas possuem uma granulação grossa, com fenocristais de feldspatos, de coloração bege; o quartzo mostra-se incolor sendo verificado em algumas seções suas fraturas conchoidais. A parte máfica da rocha caracteriza-se predominantemente por biotita. A observação em algumas seções da rocha, identificou a granada piropo de coloração vermelha escura. A rocha possui também em algumas seções veios quartzo-feldspáticos discordantes e sua coloração é predominantemente cinza, associando-se as interferências ambientais na pedra.

A avaliação de danos, segundo Glossário ICOMOS, indicou que o Gnaisse Facoidal possui destacamento pelicular, lascas, erosão diferencial, *pitting* dos feldspatos, depósitos de cor cinza e castanhos com aparência de resina (provavelmente associado a possíveis restauros na rocha), eflorescências aparentemente causadas pelo rejunte e acúmulo de sujeira, fantasmas (descoloração) de pichações pretéritas produzidas devido a retirada da tinta da rocha, elementos espúrios, pichações atuais, lacunas produzidas pela ação do tempo e possíveis depredações. Destaca-se que a fachada da Primeiro de Março mostra-se mais escurecida devido a emanção dos gases produzidos pela combustão dos veículos automotores.

4.2 Dureza superficial leeb

Os resultados obtidos para a dureza nas fachadas e nas amostras de mão estão apresentados na Tabela 1. Os valores obtidos encontram-se e torno de 450 HLD, que são valores similares obtidos em outras medições realizadas para o Gnaisse Facoidal exposto aos intempéries (RIBEIRO et al.,2019). Em geral, rochas sãs, com maior integridade mecânica apresentam valores entre 700 e 800 HLD.

Tabela 1. Valores da dureza Leeb para quatro locais distintos do paredão e da amostra de mão.

	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Amostra de mão
Média	462	434	522	423	338
Desvio Padrão	110	182	148	121	73,2

4.3 Determinação dos índices físicos

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados dos índices físico da amostra de mão onde se verifica um valor de massa específica de cerca de 2.600 kg,m-3, 3,62 de porosidade e 1,39% de absorção de água. Tais valores obtidos são similares ao gnaisse em exposição ao intemperismo, como já identificados por CASTRO et. al., 2021 em edificações similares.

Tabela 2. Resultados dos índices físicos obtidos para a amostra de mão.

Densidade Aparente (Kg/m3)	Porosidade Aparente (%)	Absorção d'água (%)
2.598	3,62	1,39

4.4 Avaliação das águas de lavagem

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados dos analitos encontrados nas águas de lavagem das fachadas do prédio. Observam-se teores mais substanciais de íons sódio (44,3 mg.L-1), potássio (14,4 mg.L-1), magnésio (10,0 mg.L-1) e cloreto (20,3 mg.L-1) relacionados com a maresia que carrega os sais oriundo do mar devido á proximidade com o prédio. Observam-se teores de enxofre total na ordem de 21 mg.L-1 relacionados à poluição emanada dos veículos. No entanto, em comparação com outros monumentos da região, verificam-se teores muito baixos desses analitos, uma vez que se observaram teores cerca de 100 vezes maiores em monumentos próximos, indicando uma forma de conservação e limpeza mais efetiva no referido prédio.

Tabela 3. Resultados dos elementos encontrados nas águas de lavagem em (mg.L-1).

	Na+1	K+1	S total	Cl-1	Mg	P
Elementos mg.L-1	47,3	14,4	20,8	20,3	10,0	3,8

4.5 Análise mineralógica por DRX

Os difratogramas obtidos das frações sólidas obtidas após a água de lavagens e das amostras da rocha mostraram similaridade, por vezes presente ou ausente determinado mineral. A amostra obtida por meio da lavagem da fachada mostrou uma composição mineralógica caracterizada por quartzo, muscovita, chamosita, microclina, albita, anatásio e caulinita. A água de lavagem da amostra de mão apresentou uma composição mineralógica caracterizada por quartzo, muscovita, chamosita, microclina, albita, anatásio e caulinita.

A amostra da rocha antes da lavagem mostrou uma composição mineralógica caracterizada por quartzo, albita, muscovita, microclina, chamosita e gipsita. E a amostra da rocha após a lavagem apresentou os minerais quartzo, albita, microclina, anortita, muscovita e chamosita. A composição mineralógica é similar ao gnaisse facoidal identificados em outras localidades (MANSUR et al., 2008; RIBEIRO et al., 2019).

4.6 Microscopia eletrônica de varredura com energia dispersiva associada (MEV-EDS)

Os resultados obtidos por meio da energia dispersiva na microscopia eletrônica de varredura estão apresentados na Tabela 4, onde se faz uma correlação da composição dos minerais pela difração de Raios-X.

Tabela 4. Correlação entre o DRX e o MEV das amostras.

Identificação da amostra	DRX	EDS
Sujidade das rochas na fachada	Quartzo, muscovita, <u>chamosita</u> , microclina, albita, <u>anatásio e caulinita</u> .	Mg, Na, Al, Si, P, S.
Sujidade da amostra de mão	Quartzo, muscovita, microclina, albita e <u>anortita</u>	Mg, Na, Al, Si, P, Cl, Ca, S, P.
Amostra de rocha sem lavagem	Quartzo, albita, muscovita, microclina, <u>chamosita e gipsita</u>	Mg, Na, Al, Si, P, Cl, Ca, S.
Alíquota da rocha com lavagem	Quartzo, albita, microclina, <u>anortita</u> , muscovita e chamosita	Fe, Mg, Al, Si, K, Ti.

5. Conclusão

Pôde-se concluir que o gnaiss facoidal presente nas fachadas do prédio dos Correios no Rio de Janeiro apresenta-se em bom estado de conservação e coesão, com dureza média em torno de 450 HLB, massa específica de típica de 2.598 mg/kg, porosidade de 3,62% e absorção de 1,39%, valores típicos para essa rocha em exposição aos intempéries. Observaram-se a presença de poluentes oriundos da maresia, como cloreto, potássio, sódio e magnésio, além de enxofre oriundo da poluição dos veículos, porém em valores extremamente baixos (~40 mg.L-1), indicando um eficiente sistema de limpeza e conservação das fachadas do prédio.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CETEM pela infraestrutura fornecida, à Engenheira de Minas Núria Fernandez Castro, à Engenheira Geóloga Rosana Elisa Coppedê Silva e à Arquiteta Yanara Hass (Restauração Carioca) pelo apoio técnico-científico na elaboração do projeto.

7. Referências Bibliográficas

ASTM A956-12, Standard Test Method for Leeb Hardness Testing of Steel Products.

CASTRO, N.F.; MANSUR, K.L.; FRASCÁ, M.H.B.; SILVA, R.E.C. A Heritage stone of Rio de Janeiro (Brasil): The Facoidal gneiss. Journal of International Geoscience. 10 december 2020. 16 p. <https://doi.org/10.18814/epiugs/2020/0200s13>.

COLZATO, M. Fundamentos de espectrometria de emissão óptica com plasmas indutivamente acoplado (ICP OES). Central Multiusuário de Análises Ambientais. Universidade de São Paulo. 2023. Disponível em: <https://cmaa.esalq.usp.br/fundamentos-icp-oes/>. Acessado em 03 de junho de 2023.

MANSUR, K.L.; CARVALHO, I.S.; DELPHIM, C.F.M.; BARROSO, E.V. O Gnaisse Facoidal: a mais Carioca das Rochas. Anuário do Instituto de Geociências. V. 31, 2/2008 p. 9-22.

O'DRISCOLL, A. *How SEM/EDS Works and Its Applications in Materials Science*. Lab Manager. 8 de maio de 2023. Disponível em: <https://www.labmanager.com/how-sem-eds-works-and-its-applications-in-materials-science-30255>. Acessado em 02 de junho de 2023.

SOUZA, C.M.; RIBEIRO, R.C.C. Influência do processo de urbanização e das condições meteorológicas na deterioração das rochas das fachadas do monumento histórico do Paço Imperial. Brazilian Journal of Development. Curitiba. Mai 2021. v.7.n.5. p. 5261-52629. Doi: 10.34117/bjdv7n5-594.

WILHELM, K., VILES, H. & BURKE, Ó. 2016. Low impact surface hardness testing (Equotip) on porous surfaces – advances in methodology with implications for rock weathering and stone deterioration research. *Earth Surface Processes and Landforms*, 41(8), 1027–1038. <https://doi.org/10.1002/esp.3882>.

Os processos de autuação de mineradoras pelo pagamento indevido dos royalties da mineração no Brasil

Mining companies for the undue payment of mining royalties in Brazil

Maria Pereira Lima Green

Bolsista PCI, Geógrafa, M. Políticas Públicas

Fábio Giusti

Supervisor, Geógrafo, D. Recursos Hídricos e Meio Ambiente

Resumo

Este artigo apresenta os resultados de análise dos dados da Agência Nacional de Mineração sobre o pagamento indevido dos royalties, a Compensação Financeira pela Exploração dos Recursos Minerais (CFEM), pelas mineradoras entre 2006 e 2023. Observou-se que foram aplicadas 20.887 autuações, totalizando um valor de 22,6 bilhões de reais. Esse valor representa 43,5% do total de CFEM arrecadada nesse mesmo período. Contatou-se, assim, que a dívida das mineradoras referente aos royalties vem impactando negativamente a receita de estados, municípios e órgãos federais que por determinação legislativa recebem a CFEM e, consequentemente, reduzindo o acesso da população aos benefícios que essa renda pode promover na ampliação da qualidade de vida.

Palavras-chave: royalty da mineração, CFEM, dívida de mineradoras.

Abstract

This article presents the results of the analysis of data from the National Mining Agency on the undue payment of royalties, the Financial Compensation for the Exploration of Mineral Resources (CFEM), by mining companies between 2006 and 2023. It was observed that 20,887 fines were applied, totaling a value of 22.6 billion reais. This amount represents 43.5% of the total CFEM collected in the same period. Thus, it was contacted that the debt of mining companies related to royalties has been impacting negatively the revenue of states, municipalities and federal agencies that, by legislative determination, receive CFEM and, consequently, reducing the population's access to the benefits that this income can promote in increasing the quality of life.

Keywords: mining royalty, CFEM, mining debt.

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. 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 União permitir a exploração. Instituída em 28 de dezembro 1989 pela Lei nº 7.990, sofrendo alterações em 1990 com lei 8.001 e em 2017 com a lei 13.540, a CFEM configura-se como o royalty da mineração e, portanto, é a mecanismo garante a participação da sociedade no lucro gerado pela exploração mineral. A CFEM representa uma parcela significativa dos orçamentos públicos anuais de estados, municípios e órgãos que por determinação legislativa recebem a CFEM que acaba sendo uma fonte de receita fundamental para o financiamento de projetos e políticas públicas (GIUSTI&GREEN, 2021). Considerando a importância da CFEM dessa receita, torna-se fundamental a investigação de como este recurso sendo arrecadado, distribuído e aplicado. Para contribuir com essa investigação, este artigo apresenta os dados sobre as autuações feitas pelo antigo Departamento Nacional de Pesquisa Mineral e pela atual Agência Nacional de Mineração, entre os anos de 2006 e 2023, sobre mineradoras que cometeram infrações pelo pagamento indevido do royalty.

2. Objetivos

Este trabalho tem por objetivo apresentar os dados da Agência Nacional de Mineração sobre as autuações aplicadas às mineradoras entre 2006 e 2023 pelo pagamento indevido da Compensação Financeira pela Exploração de Recursos Minerais. Para isso serão apresentadas a quantidade autuações aplicadas nesse período, o valor total do déficit desse não pagamento e qual o impacto que esse valor tem sobre a arrecadação da CFEM nesse período.

3. Material e Métodos

Para a realização desse artigo foram utilizados os dados de autuações sobre a Compensação Financeira pela Exploração de Recursos Minerais disponibilizados pela Agência Nacional de Mineração. Esses dados, em formato *csv*, apresentam o número do processo de cobrança aplicados sobre os titulares fiscalizados no período de 2006 a 2023, o nome da empresa, a substância que é explorada, o município e o estado em que ocorre exploração e o valor da autuação. A partir dessas informações foi feita uma análise exploratória inicial com o objetivo quantidade de autuações ao longo dos anos, o valor dessas autuações nesse período e comparar com o valor de arrecadação da CFEM nesse mesmo período.

4. Resultados e Discussão

Como primeiro resultado da análise exploratória realizada sobre esses dados, a Tabela 1 apresenta a distribuição da quantidade de autuações aplicada ao longo dos anos de 2006 e 2023 e a Figura 1 apresenta o valor das autuações e valor da arrecadação da CFEM nesse mesmo período.

Tabela 1. Quantidade de autuações aplicadas referentes à CFEM entre 2006 e 2023.

Ano	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	Total
Nº	159	174	254	4596	3438	3285	1934	2232	2168	573	640	426	387	190	49	37	68	277	20.887

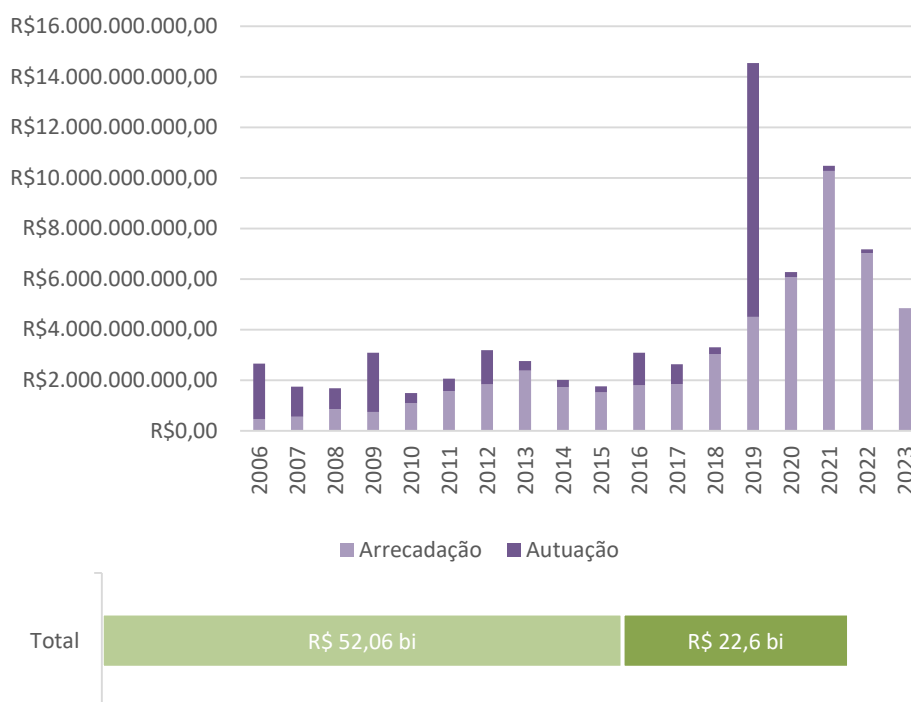


Figura 1. Valores de autuação e arrecadação da CFEM entre os anos de 2006 e 2023.

A Tabela 1 mostra que há um significativo volume de autuações aplicadas no período, totalizando 20.887 processos. Nota-se ainda que de 2009 a 2014 foi o período de maior aplicação de autuações. Ainda que do ponto de vista do valor das autuações, o período represente 23,2% do valor total, do ponto de vista da quantidade, representa 84,51% do total de autuações aplicadas.

Em relação ao valor, como apresentado na Figura 1, o total das autuações aplicadas sobre mineradoras entre os anos de 2006 e 2023 é de 22,6 bilhões de reais. Este total representa 43,4% do total de 52,06 bilhões de reais que foi arrecadado do royalty nesse mesmo período. Observando a distribuição do valor das autuações ao longo dos anos, nota-se uma grande variação quando, por exemplo, nos anos de 2006 e 2019 o valor das autuações ultrapassou o valor da arrecadação em mais de 200% e nos anos de 2021 e 2022 essa relação não alcançou 4%. O ano de 2019 foi um ano que se destacou, pois o valor das autuações alcançou a marca de mais de 10

bilhões de reais, representando um montante muito próximo das atuações aplicadas nos anos anteriores, que somaram 12 bilhões de reais. Mesmo tendo apenas 190 atuações aplicadas, dois processos se destacaram, como mostra a Figura 2.

UF	Município	Substância	Autuação
MG	Itabira	Ferro	R\$2.104.041.428,13
MG	São Gonçalo do Rio Abaixo	Minério de ferro	R\$1.697.515.947,79

Figura 2. Processos de autuação com valor superior à 1 bilhão de reais em 2019.

Como mostra a Figura 2, observando mais especificamente as informações do ano de 2019 foi possível identificar que os dois processos referentes à exploração de ferro em Itabira/MG e São Gonçalo do Rio Abaixo/MG tiveram atuações acima de 1 bilhão de reais. Explicando, inicialmente, porque este ano foi o ano de maior valor de atuações no período analisado.

5. Conclusão

O artigo apresentou resultados obtidos a partir de uma análise exploratória inicial de dados disponibilizados pela Agência Nacional de Mineração sobre processos de autuação aplicados sobre mineradoras pelo pagamento indevido da Compensação Financeira pela Exploração de Recursos Minerais. Essas multas, aplicadas entre 2006 e 2023, somam 22,6 bilhões de reais. Esse montante mostra o impacto significativo que o mal pagamento dos royalties da mineração tem sobre a arrecadação, pois representa 43,4% do total arrecadado de CFEM nesse mesmo período. Outro dado apresentado foi a quantidade de atuações aplicadas, totalizando 20.887. Desse total de aplicações, 84,51% foram realizadas no período de 2009 a 2014. E o ano de 2019 se destacou por ter sido ano mais significativo do ponto de vista do valor das atuações, quando somente dois processos associados à exploração de ferro em Minas Gerais somaram 3,8 bilhões de reais. Diante dos resultados iniciais extraídos dessa análise exploratória, constatou-se que o pagamento indevido do royalty mineral, associado ao não pagamento das multas aplicadas, vem gerando um déficit importante da arrecadação da CFEM e, conseqüentemente, a diminuição do acesso da população ao lucro gerado na exploração mineral. Os resultados apresentados, ainda que inicialmente, buscam contribuir para formulação e aprimoramento das políticas públicas vinculados à atividade da mineração e sua relação com a sociedade e seus territórios. Por fim, algumas diretrizes de investigação também se apresentaram, tais como: (i) o que explica a variação tão grande da quantidade de atuações aplicadas; (ii) como as mineradoras estão se adequando para o melhor pagamento dos royalties; (iii) como a ANM está estruturada para fiscalizar e evitar a ampliação da inadimplência.

6. Agradecimentos

Agradeço ao Centro de Tecnologia Mineral e ao Ministério de Ciência, Tecnologia e Inovações pela estrutura e bolsa concedidas para a realização da pesquisa. E agradeço ao grupo de pesquisa NetMin pelo trabalho e reflexões sobre o tema.

7. Referências Bibliográficas

ANM. **Dados abertos da Agência Nacional de Mineração**. Brasília, DF: ANM, 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/aceso-a-informacao/dados-abertos>. Acesso em 06 de nov. 2023.

BRASIL. **Constituição da República Federativa do Brasil de 1988**. Brasília, DF: Diário Oficial na União. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Constituicao/Constituicao.htm. Acesso em: 12 set. 2021.

BRASIL. **Lei n. 7.990, de 28 de dezembro de 1989**. Brasília, DF: Diário Oficial de União. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L7990.htm. Acesso em: 10 set. 2021.

BRASIL. **Lei nº 13.540, de 18 de dezembro de 2017**. Brasília, DF: Diário Oficial da União, 2017. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2015-2018/2017/Lei/L13540.htm. Acesso em: 10 set. de 2021.

CASTRO JÚNIOR, P.H. & SILVA, T.M. **CFEM: Compensação Financeira pela Exploração Mineral**. Belo Horizonte, MG: Ed. D'Plácido, 2018.

GIUSTI, F.A.B; GREEN, M.P.L. **Transparência no uso da Compensação Financeira pela Exploração Mineral (CFEM) nos 30 maiores municípios mineradores no Brasil**. São Paulo, SP: Revista Brasil Mineral, v. 416, p. 42-50, 2021.

Digestão de amostras minerais para caracterização química por técnicas espectrométricas

Digestion of mineral samples for chemical characterization by spectrometric techniques

Mariana Mello Santos Cerveira Pereira

Bolsista PCI, Eng. Química.

Manuel Castro Carneiro

Supervisor, Químico, D. Sc.

Resumo

Este trabalho apresenta resultados de caracterização de Elementos do Grupo da Platina (EGPs) nos materiais de referência certificados African Mineral Standards (AMIS) (0502, 0759 e 0771) pela técnica de espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Em geral, para que uma amostra seja analisada pela técnica de ICP-MS é necessário ou é exigido que a mesma fosse convertida em uma solução representativa. Este trabalho buscou avaliar as melhores possibilidades de pré-tratamento de amostras de minérios contendo os Elementos do Grupo da Platina, avaliando a eficiência dos procedimentos com materiais de referência certificados (MRC).

Palavras chaves: material de referência certificado, ICP-MS, grupo da platina.

Abstract

This work presents characterization results of Platinum Group Elements (PGEs) in African Mineral Standards (AMIS) certified reference materials (0502, 0759 and 0771) using the inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS) technique. In general, for a sample to be proven by the ICP-MS technique, it is necessary or required that it be converted into a representative solution. This work sought to evaluate the best possibilities for pre-treatment of ore samples containing Platinum Group Elements, evaluating the efficiency of procedures with certified reference materials (MRC).

Keywords: certified reference material, ICP-MS, platinum group.

1. Introdução

A análise química consiste em um conjunto de técnicas utilizadas para identificação e determinação das espécies químicas em diferentes materiais. No entanto, uma análise química abrange diversas etapas que o analista deverá considerar para a realização das análises. As principais etapas são: definição do problema, escolha do método, amostragem, preparo da amostra, eliminação das interferências, calibração e medida da concentração, cálculo dos resultados, avaliação crítica e ação.

Os Elementos do Grupo da Platina (EGPs) são representados pela platina (Pt), paládio (Pd), ósmio (Os), rutênio (Ru), ródio (Rh) e irídio (Ir). Geralmente, a determinação dos EGPs apresenta dificuldades devido a concentrações muito baixas na amostra (ng/g ou sub-ng/g), de forma que é essencial a utilização de técnicas analíticas de grande sensibilidade em sua determinação. Além disto, os EGPs também podem ocorrer distribuídos em algumas fases minerais não homoganeamente dispersas nas rochas de interesse. Estes aspectos necessariamente significam que alíquotas maiores de amostras devem ser usadas para realizar a análise, e que algum método de pré-concentração para separar os EGPs de sua matriz deve ser empregado.

Para grande parte das técnicas analíticas, a amostra é introduzida no equipamento na forma líquida. Dessa forma, é necessária etapa de extração ou decomposição de amostras sólidas. Dentre os métodos espectrométricos, a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) pode ser vista como uma das principais técnicas no campo da análise elementar tendo como vantagens a possibilidade de análise multielementar e isotópica, alta sensibilidade e uma ampla faixa dinâmica linear.

Idealmente, para garantir a qualidade dos resultados, é importante a utilização de um material de referência certificado (MRC), com uma matriz preferencialmente similar à amostra. Neste trabalho, foi realizada a caracterização química das amostras de materiais de referência African Mineral Standards (AMIS) (0502, 0759 e 0771) por meio de três métodos diferentes. Os analitos foram quantificados por espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

2. Objetivos

Avaliar a eficiência de três métodos de abertura ácida para determinar os EGPs em materiais de referência AMIS (0502, 0759 e 0771), utilizando um ICP-MS modelo 7700x da Agilent.

3. Material e Métodos

3DA2 Modificado - com remoção do Fe

Neste procedimento, 1,0 g de amostra sem secagem foi medida em balança analítica e transferida para erlenmeyer de 125 mL e foram adicionados 50 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado, deixando o conjunto sob aquecimento em temperatura de aproximadamente 80 a 90°C por 15 minutos. Os erlenmeyers foram cobertos com dedo frio para evitar a perda de cloretos voláteis. Essa etapa tinha como finalidade a decarbonatação da amostra e solubilização do Fe para posterior eliminação. Em seguida, a solução foi filtrada

em papel de filtração média e o filtrado contendo o ferro solubilizado, foi descartado. O sólido retido no papel, foi lavado com duas porções de 30 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado e posteriormente lavado com água deionizada, com a finalidade de eliminação do cloreto. Após a lavagem com água o papel de filtro contendo a amostra lavada, foi colocado em um bécher e foram adicionados 20 mL de água régia (HCl: HNO₃) na proporção de volume 3:1, deixando o conjunto sob aquecimento em temperatura entre 100 a 120°C por 60 minutos, tampado com vidro de relógio. Após esse tempo, o conjunto foi retirado do aquecimento e resfriado. Posteriormente a solução foi filtrada em papel de filtração média. Na solução filtrada, foram adicionados 30 mL de hidróxido de amônio (NH₄OH) concentrado com o objetivo de eliminar, o máximo possível do ferro (Fe) ainda contido na solução, tornando assim a solução básica com pH >10. A solução e o precipitado gerados foram filtrados novamente com papel de filtração média para um bécher de 250 mL e o resíduo foi lavado três vezes com água deionizada, recolhendo-se as águas de lavagem no mesmo bécher. O filtrado foi levado ao aquecimento entre 100 a 120°C evaporando a solução abaixo de 100 mL. Após a retirada, da solução, do aquecimento, pH da solução final foi medido com papel pH e ajustado para pH ácido com a adição de 5 mL de ácido nítrico (HNO₃) concentrado, deixando-a solução final em 5% v/v de ácido nítrico (HNO₃), tendo como finalidade tornar a solução estável para que não houvesse precipitação dos analitos de interesse (EPGs). Esta solução foi transferida para balão de 100 mL, avolumada com água deionizada e homogeneizada. As digestões e determinação dos analitos foram realizadas em duplicata (n=2) por ICP-MS.

2DA4

Neste procedimento, cerca de 1,0 g de amostra previamente seca a 105°C foi medida em balança analítica em bécher de teflon, seguido da adição de 10 mL de ácido clorídrico e 10 mL de ácido nítrico, deixado sobre uma chapa de aquecimento até a fervura, por alguns minutos. Em seguida, o bécher foi removido da chapa de aquecimento e deixado esfriar naturalmente. Nesta etapa, foram adicionados 20 mL de ácido fluorídrico e 5 mL de ácido perclórico e, novamente, o bécher foi deixado sobre a chapa de aquecimento até a completa secura (evaporação completa dos ácidos). Nessa etapa, o bécher foi retirado da chapa, foi adicionado 5 mL de ácido nítrico e água deionizada e, colocado para ferver sobre a chapa de aquecimento, por aproximadamente dez minutos, tampado com vidro de relógio. Finalmente, o bécher foi retirado da chapa, deixado esfriar e a solução, se necessário, foi filtrada para balão volumétrico de 100 mL. As digestões e determinação dos analitos foram realizadas em duplicata (n=2) por ICP-MS.

3DA2

Neste procedimento, 1,0 g de amostra sem secagem foi medida ao décimo de miligrama em erlenmeyer de 125 mL e foram adicionados 20 mL de água régia (HCl: HNO₃) na proporção de 3:1 em volume, deixando o conjunto sob aquecimento em temperatura de entre 80 a 90°C. Ao iniciar o refluxo permaneceu por 60 minutos, tampado com dedo frio. Após esse tempo, o conjunto foi retirado do aquecimento e resfriado naturalmente. Posteriormente a solução foi filtrada em papel de filtração média. Esta solução foi transferida para balão de 100 mL, avolumada com água deionizada e homogeneizada. As digestões e determinação dos analitos foram realizadas em duplicata (n=2) por ICP-MS.

Após as análises, a exatidão do método foi medida para cada MRC pelo cálculo das recuperações analíticas. A recuperação pode ser calculada através da razão entre a média dos valores medidos e os respectivos valores de referência, presentes nos certificados de cada MRC. O resultado da razão é então multiplicado por cem a fim de expressar o resultado em percentual de recuperação. Já a precisão do método foi estimada pelo cálculo do desvio padrão entre as réplicas de análise e a média dos resultados das réplicas, multiplicado por 100. Recuperações entre 75 e 125% foram consideradas satisfatórias, devido à baixa fração mássica presente nos materiais analisados. Desvio padrão relativo inferiores a 10% foram consideradas satisfatórios.

4. Resultados e Discussão

As Tabelas 1, 2 e 3 apresentam as frações mássicas para os analitos Pt, Pd e Rh nos MRCs por ICP-MS. Tabela 1- Fração mássica dos analitos de interesse no MRC 0502 por ICP-MS. São apresentados os valores certificados, os valores encontrados, o desvio padrão (s), o desvio padrão relativo (RSD%) e a recuperação média, n=2.

MRC - 0502 (n=2)						
Analito	Método	Valor encontrado (g/t)	Valor certificado (g/t)	Recuperação (%)	Desvio padrão (%)	RSD (%)
Rh	3DA2 - Com remoção Fe	0,06	-	-	0,01	16,8
	3DA2 - Sem remoção de Fe	0,12	-	-	0,00	1,0
	2DA4 - sem remoção de Fe	0,14	-	-	0,01	4,81
Pd	3DA2 - Com remoção Fe	0,76	1,01	75,3	0,01	1,9
	3DA2 - Sem remoção de Fe	0,92	1,01	91,2	0,02	2,7
	2DA4 - sem remoção de Fe	0,88	1,01	86,7	0,03	3,8
Pt	3DA2 - Com remoção Fe	0,17	0,837	20,9	0,10	54,6
	3DA2 - Sem remoção de Fe	0,23	0,837	27,2	0,02	10,6
	2DA4 - sem remoção de Fe	0,50	0,837	59,6	0,04	8,6

Tabela 2. Fração mássica dos analitos de interesse no MRC 0759 por ICP-MS . São apresentados os valores certificados, os valores encontrados, o desvio padrão (s), o desvio padrão relativo (RSD%) e a recuperação média, n=2.

MRC - 0759 (n=2)						
Analito	Método	Valor encontrado (g/t)	Valor certificado (g/t)	Recuperação (%)	Desvio padrão (%)	RSD (%)
Rh	3DA2 - Com remoção Fe	0,08	0,13	61,4	0,01	10,8
	3DA2 - Sem remoção de Fe	0,12	0,13	92,4	0,06	5,8
	2DA4 - Sem remoção de Fe	0,12	0,13	89,8	0,01	4,4
Pd	3DA2 - Com remoção Fe	0,93	1,16	80,5	0,01	0,1
	3DA2 - Sem remoção de Fe	0,92	1,16	79,4	0,06	5,8
	2DA4 - Sem remoção de Fe	1,03	1,16	88,6	0,09	9,5
Pt	3DA2 - Com remoção Fe	0,88	1,560	56,7	0,32	36,0
	3DA2 - Sem remoção de Fe	0,84	1,560	54,1	0,02	10,6
	2DA4 - Sem remoção de Fe	1,00	1,560	64,2	0,04	5,8

Tabela 3. Fração mássica dos analitos de interesse no MRC 0771 por ICP-MS . São apresentados os valores certificados, os valores encontrados, o desvio padrão (s), o desvio padrão relativo (RSD%) e a recuperação média, n=2.

MRC - 0771 (n=2)						
Analito	Método	Valor encontrado (g/t)	Valor certificado (g/t)	Recuperação (%)	Desvio padrão (%)	RSD (%)
Rh	3DA2 - Com remoção Fe	0,17	0,347	48,8	0,03	15,0
	3DA2 - Sem remoção de Fe	0,26	0,347	75,1	0,01	3,9
	2DA4 - Sem remoção de Fe	0,31	0,347	90,7	0,00	0,4
Pd	3DA2 - Com remoção Fe	0,85	1,22	69,7	0,00	0,2
	3DA2 - Sem remoção de Fe	1,04	1,22	85,5	0,01	1,3
	2DA4 - Sem remoção de Fe	1,17	1,22	96,1	0,08	6,0
Pt	3DA2 - Com remoção Fe	0,31	1,93	16,1	0,43	137,3
	3DA2 - Sem remoção de Fe	1,33	1,93	68,7	0,05	6,1
	2DA4 - Sem remoção de Fe	1,33	1,93	68,7	0,03	2,6

Os resultados obtidos foram avaliados em três MRCs apenas em duplicata (n=2), devido à complexidade do método, gastos e demanda dos reagentes. Além disso, foram testadas três metodologias para quantificação dos platinoides indicados nas tabelas.

Em relação aos métodos de abertura realizados, o método 3DA2 com remoção do ferro apresentou resultados insatisfatórios para os três MRCs analisados e quase todos os elementos determinados. Exceção ocorreu para o Pd no MRC 0759, que apresentou boa recuperação (80,5%). Já os métodos 3DA2 sem a remoção do ferro e o 2DA4 foram considerados satisfatórios para Rh e Pd, apresentando boa repetibilidade entre as réplicas (0,4 a 9,5%), assim como boa recuperação dos MRCs (75,1% e 96,1%). Além disso, a Pt apresentou recuperações insatisfatórias para os 3 métodos, sendo necessário a realização de otimização dos novos métodos de digestão .

5. Conclusão

Baseando-se nos resultados obtidos, com mais estudos os resultados deverão se aproximar mais dos valores certificados dos MRCs. Os limites de detecção, também poderão ser diminuídos com o emprego de amostras maiores e aperfeiçoamentos na metodologia. A quantificação dos elementos majoritários nos materiais de referência será avaliada no próximo relatório com o objetivo de verificar sua influência e interferência na quantificação dos EGPs.

6. Agradecimentos

Ao meu orientador Dr. Manuel Castro Carneiro, ao Andrey Linhares, Kátia B. Alexandre e Livia Gonçalves Leida Soares por suas contribuições e ajuda na elaboração do trabalho, ao Dr. Arnaldo Alcover Neto pela confiança, ao CETEM pela oportunidade em minha profissão e ao CNPq pela concessão de bolsa PCI.

7. Referências Bibliográficas

IAEA – Agencia Nacional de Energia Atômica - VI CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA – Disponível em:< https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/32/005/32005634.pdf>. Acesso 24/10/2023.

KRUG, F.J.; Métodos de preparo de amostras para análise elementar/editado por Francisco José Krug; Fábio Rodrigo Piovezani Rocha. São Paulo: EditSBQ - Sociedade Brasileira de Química,2016.

Avaliação do potencial de solubilização de potássio presente em rochas e resíduos de rochas por microrganismos

Assessment of the solubilization potential of potassium present in rocks and rock residue by microorganisms

Mariana Ruiz Frazão do Nascimento

Bolsista PCI, Eng. Química, D.Sc.

Cláudia Duarte Cunha

Supervisora, Eng. Química, D. Sc.

Resumo

O potássio é um nutriente essencial para a agricultura brasileira, porém cerca de 94% do fertilizante potássico consumido no país é importado. Muitos microrganismos presentes no solo têm a capacidade de solubilizar o potássio contido nos minerais. Nesse contexto, o presente estudo buscou avaliar o potencial de bactérias isoladas de um solo tropical, na solubilização do potássio presente em rochas e resíduos de rocha. Os ensaios de biossolubilização de potássio *in vitro* utilizando as estirpes selecionadas foram realizados em meio Aleksandrov, com a adição do pó de rocha como única fonte de potássio no meio. Os resultados mostraram que todas as estirpes bacterianas selecionadas foram capazes de solubilizar o potássio presente nos pós de rocha. Dentre as estirpes testadas, a IA13 se destacou por ter apresentado o maior percentual de extração de potássio em relação ao controle abiótico (259,82% para a Amostra 8, 300% para a Amazonita e 216,13% para o Kamafugito). Dessa forma, as estirpes bacterianas avaliadas neste estudo demonstraram potencial para serem testadas em processos biohidrometalúrgicos.

Palavras-chave: biossolubilização; pó de rocha; potássio, microrganismos.

Abstract

Potassium is an essential nutrient for Brazilian agriculture, but about 94% of the potash fertilizer consumed in the country is imported. Numerous soil microorganisms have the capacity to solubilize potassium found in minerals. In this context, this study sought to evaluate the potential of bacteria isolated from a tropical soil, in solubilizing potassium present in rocks and waste rock. *In vitro* potassium biosolubilization assays employing the selected strains were conducted in Aleksandrov's medium, with rock powder as the sole source of potassium in the culture medium. The results demonstrated that all tested bacterial strains were capable of solubilizing the potassium present in the rock powder. Among the strains tested, IA13 exhibited the highest percentage of potassium extraction in comparison to the abiotic control (259.82% increase for Sample 8, 300% for Amazonite and 216.13% for Kamafugito). Consequently, the bacterial strains tested in this study exhibit potential for further application in biohydrometallurgical processes.

Keywords: biosolubilization; rock powder; potassium; microorganisms.

1. Introdução

O potássio é um macronutriente importante para o desenvolvimento das plantas, pois desempenha papéis significativos na ativação de vários processos metabólitos, incluindo fotossíntese, síntese de proteínas e enzimas, bem como na resistência a doenças, pragas, etc (MEENA et al., 2016, SATTAR et al., 2018; NAIN et al., 2023).

O Brasil é responsável por cerca de 6% do consumo global de fertilizantes, sendo o segundo maior consumidor do mundo. De acordo com os dados do Ministério de Agricultura e Pecuária (MAPA) do ano de 2020, o país importou cerca de 94% do potássio utilizado na agricultura nacional. Portanto, o Brasil como grande consumidor de fertilizantes, precisa direcionar suas pesquisas para a exploração de fontes alternativas de potássio, com o objetivo de reduzir a dependência das importações de fertilizantes químicos, visando atender à crescente demanda agrícola (BRASIL, 2023).

Dentre as alternativas estão o uso das rochas que contenham teores significativos de potássio, e também dos resíduos gerados no processamento das mesmas (BENEDUZI et al., 2013). No entanto, para que a potencialidade de uso direto das rochas ocorra de forma espontânea, são necessários muitos anos para a natureza fragmentar as rochas, para que, então, ocorra a liberação dos minerais ali presentes. Por essa razão, a baixa solubilidade desses materiais limita o fornecimento de nutrientes diretamente para as plantas (ALVES et al., 2010).

Desta forma, uma estratégia para aumentar a disponibilidade destes nutrientes é a aplicação de processos biotecnológicos. Muitos microrganismos já foram descritos na literatura como solubilizadores de potássio (MEENA et al., 2015, PADHAN et al., 2019, BASAK et al., 2020). Os microrganismos envolvidos na biossolubilização operam através de diversos mecanismos para disponibilizar o potássio, entre eles a liberação de ácidos orgânicos, ácidos inorgânicos, produção de exopolissacarídeos (EPS) e formação de biofilme (PADHAN et al., 2019, NAIN et al., 2023).

Assim, o desenvolvimento de processos biotecnológicos para solubilização de potássio a partir de rochas ou de resíduos de rochas configura-se como uma alternativa sustentável atrativa frente à utilização de fertilizantes comerciais, contribuindo, também para o aproveitamento de resíduos da área de exploração mineral, que hoje se configuram como passivos ambientais geradores de possíveis impactos ambientais.

2. Objetivos

O presente estudo teve como objetivo avaliar a eficácia de diferentes estirpes bacterianas isoladas de solo agrícola na solubilização *in vitro* de potássio presente em diferentes rochas e resíduos de rochas brasileiras, e identificar as condições de processo mais adequadas para promover uma maior liberação desse elemento específico.

3. Material e Métodos

Em estudos anteriores realizados no Laboratório de Biotecnologia (Labiotec) do CETEM, foram isoladas 72 estirpes bacterianas de um solo rizosférico, das quais 5 apresentaram resposta no teste de halo. A formação do halo é um indicativo da produção de ácidos orgânicos pelos microrganismos, como mecanismo para solubilizar principalmente P e K contidos nas rochas e resíduos de rochas (ARIA et al., 2010; BASHIR et al., 2018). As estirpes bacterianas isoladas foram testadas em ensaios de biossolubilização, em meio Aleksandrov (HU et al., 2006). Além das estirpes isoladas, foi testada também uma estirpe do gênero *Paenibacillus* proveniente do banco de coleção de culturas do Labiotec, conhecidamente solubilizadora de potássio. O pH do meio de cultura foi ajustado para 7,0 antes da esterilização. No experimento foram utilizadas 3 amostras de rochas e resíduos minerais: Amazonita, que é uma variedade do feldspato microclínio, proveniente de Potiraguá, BA; Kamafugito, uma rocha de origem vulcânica, máfica e ultramáfica, e a Amostra 8 (pó de brita), um resíduo obtido de uma mineradora localizada na região Centro-Oeste do Brasil. As amostras continham 5.28%, 3% e 1.18% de teor de K₂O em suas composições, respectivamente. Os pós de rochas testados (1.0 % p/v) foram esterilizados separadamente antes da adição ao meio de cultura, como única fonte de potássio. Os experimentos foram conduzidos em frascos erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL de meio de cultura. O inóculo foi padronizado em 10% (v/v) para cada estirpe após a realização das suas curvas de crescimento. Os frascos foram agitados por 10 dias a 30 °C e 150 rpm. Ensaios controle foram realizados contendo apenas o meio de cultura e o pó de rocha, e todas as condições (bióticas e abióticas) foram feitas em triplicata. Ao final do experimento, as amostras foram centrifugadas a aproximadamente 4500 rpm à 4 °C por 20 minutos e os sobrenadantes foram filtrados utilizando membranas de 0.22 µm. A concentração de potássio em solução (mg. L⁻¹) foi determinada por espectrometria de absorção atômica (LIU et al., 2006).

4. Resultados e Discussão

Os resultados da solubilização de potássio pelas estirpes bacterianas estão apresentados na Tabela 1. É possível observar que todos os microrganismos testados foram capazes de remover potássio das três rochas utilizadas nos ensaios. As concentrações de K obtidas pelos microrganismos variaram de 200 a 500 mg.kg⁻¹. Os maiores valores de solubilização foram obtidos pela bactéria isolada da rocha Amazonita (IA13) nos três pós de rochas testados, alcançando valores de solubilização de 500 mg.kg⁻¹ para a Amazonita, 490 mg.kg⁻¹ para o Kamafugito e 340 mg.kg⁻¹ para a Amostra 8, após 10 dias de ensaio utilizando meio Aleksandrov. Os resultados obtidos foram satisfatórios quando comparados aos resultados recentes obtidos na literatura (AZIZAH et al. 2020; SUN et al. 2020; BOUBEKRI et al. 2021; CHINACHANTA; SHUTSRIRUNG 2021).

Tabela 1. Concentração e percentual de solubilização de potássio pelas estirpes isoladas e pela estirpe de *Paenibacillus polymyxa* após 10 dias de incubação em meio Aleksandrov.

Pó de rocha	Estirpes bacterianas	K (mg.kg ⁻¹)	Extração (%)
Amostra 8	Controle	94,5 ± 07,77	0,96 ± 0,00
	IA4	270,0 ± 14,14	2,76 ± 0,14
	IA13	340,0 ± 00,00	3,47 ± 0,00
	IK7	245,0 ± 21,21	2,50 ± 0,08
	IK10	205,0 ± 21,21	2,09 ± 0,21
	IK16	280,0 ± 70,71	2,86 ± 0,72
	<i>Paenibacillus polymyxa</i>	210,0 ± 14,14	2,14 ± 0,02
Amazonita	Controle	125,0 ± 07,07	0,26 ± 0,01
	IA4	395,0 ± 07,07	0,82 ± 0,01
	IA13	500,0 ± 14,14	1,04 ± 0,03
	IK7	295,0 ± 21,21	0,61 ± 0,04
	IK10	310,0 ± 14,14	0,64 ± 0,03
	IK16	250,0 ± 42,42	0,52 ± 0,09
	<i>Paenibacillus polymyxa</i>	200,0 ± 28,28	0,41 ± 0,06
Kamafugito	Controle	155,0 ± 07,07	0,62 ± 0,03
	IA4	330,0 ± 00,00	1,33 ± 0,00
	IA13	490,0 ± 42,42	1,97 ± 0,17
	IK7	270,0 ± 00,00	1,08 ± 0,00
	IK10	275,0 ± 07,07	1,1 ± 0,03
	IK16	285,0 ± 35,35	1,14 ± 0,14
	<i>Paenibacillus polymyxa</i>	260,0 ± 28,28	1,04 ± 0,11

Isolado Amazonita 4: IA4; Isolado Amazonita 13: IA13; Isolado kamafugito 7: IK7; Isolado kamafugito 10: IK10; Isolado kamafugito 16: IK16.

Dentre os valores de concentração de potássio obtidos nos ensaios de biossolubilização com o isolado IA13, o maior valor (3,47% p/p) foi alcançado na presença da Amostra 8. Em um estudo realizado por Matias et al. (2019) foi avaliado o desempenho do isolado bacteriano *Acidithiobacillus thiooxidans* FG-01 na biossolubilização de potássio, utilizando 20 g/L de rocha verdete, por 49 dias, em meio de cultura 9 K (SILVERMAN; LUNDGREN, 1959). Nesse estudo foram obtidos 6,6% de potássio a partir da rocha verdete. Embora o resultado tenha sido superior aos obtidos pelas estirpes bacterianas deste estudo, é importante notar que o tempo de ensaio foi cinco vezes superior, o que aumenta significativamente os custos do processo. Além disso, em um estudo realizado por Schueler et al. (2021) foram avaliadas as estirpes bacterianas *Burkholderia* sp., *Bacillus* sp., *C. Glathei*, *P. caribensis* isoladamente, além de um consórcio contendo todas, nos ensaios de biossolubilização utilizando meio Aleksandrov, e a rocha verdete, por 15 dias. Os resultados do percentual de extração de potássio foram de

0,68%, 0,61%, 0,48%, 0,50% e 0,58%, respectivamente. Estes resultados mostram que, apesar do tempo de processo ter sido maior, os valores percentuais de extração de potássio foram inferiores aos obtidos no presente estudo.

Vale ressaltar, que apesar de o maior valor de concentração de potássio no meio (500 mg.kg^{-1}) ter sido obtido para o isolado IA13 na presença da rocha Amazonita, o percentual de extração foi o menor (1,04%) em função do maior teor de K_2O presente nesta amostra, quando comparado a Amostra 8. Da mesma forma, observou-se que com o uso da Amazonita, os menores percentuais de extração de potássio foram obtidos para todos os microrganismos testados. Isto pode ter ocorrido devido as diferentes composições mineralógicas das amostras testadas.

O maior percentual de extração de potássio em relação ao controle foi obtido com a utilização da rocha Amazonita na presença do microrganismo IA13 (aumento de 300%). Além disso, todos os ensaios conduzidos na presença dos diferentes microrganismos apresentaram percentuais de extração de potássio superiores a 50% quando comparados ao ensaio controle. Em um estudo conduzido por Sarikhani et al. (2018), o potencial de biossolubilização de potássio por um isolado bacteriano do gênero *Pseudomonas* foi avaliado em meio de cultura Aleksandrov, utilizando os minerais moscovita e biotita. Nesse estudo foram observados aumentos na extração de potássio de 127% e 188% em relação ao controle, respectivamente.

Neste contexto, o presente trabalho demonstrou a potencialidade de diferentes microrganismos isolados de um solo suplementado com pó de rocha, na biossolubilização de potássio *in vitro*. Foi observado que os valores de remoção de potássio obtidos estão de acordo com os encontrados na literatura. Com isso, tais resultados impulsionam a adoção de novas estratégias e rotas de biossolubilização para obter maiores valores de remoção de potássio a partir das rochas.

5. Conclusão

De acordo com os resultados obtidos, os ensaios de biossolubilização de potássio foram considerados positivos quando comparados ao ensaio controle, em relação à disponibilização de potássio. Todas as estirpes bacterianas apresentaram potencial nos ensaios *in vitro*, ressaltando que os melhores resultados encontrados ocorreram na presença da estirpe isolada IA13, onde foram alcançados 500 mg.kg^{-1} de potássio em solução para a amostra de Amazonita, 490 mg.kg^{-1} para a amostras de Kamafugito e 340 mg.kg^{-1} para a Amostra 8. A partir destes resultados, ensaios complementares deverão ser realizados com o intuito de otimizar o processo para obtenção de maiores valores de remoção.

6. Agradecimentos

Agradeço ao Centro de tecnologia Mineral pela estrutura para realização dos ensaios, a Dra. Sandy Sampaio pelo suporte nos ensaios em casa de vegetação no âmbito do Projeto Universal, a orientação da Dra. Cláudia

Duarte da Cunha, ao CNPq pelo apoio financeiro, a Coordenação de análises minerais (COAMI) pela realização das análises dos resultados e aos pesquisadores Marisa Bezerra de Mello Monte e Luiz Carlos Bertolino pelo fornecimento das amostras utilizadas no estudo.

7. Referências Bibliográficas

ALVES, L.; OLIVEIRA, V.L.; SILVA FILHO, G.N. Utilization of rocks and ectomycorrhizal fungi to promote growth of eucalypt. **Brazilian Journal of Microbiology**. v. 41, p. 676-684, 2010.

ARIA, M.M.; LAKZIAN, A.; HAGHNIA, G.H.; BERENJI, A.R.; BESHARATI, H.; FOTOVAT, A. Effect of *Thiobacillus*, sulfur, and vermicompost on the water-soluble phosphorus of hard rock phosphate. **Bioresource Technology**. v. 101, p. 551-554, 2010.

AZIZAH, H.; RAHAJENG, S.M.; JATMIKO, Y.D. Isolation and screening of phosphate and potassium solubilizing endophytic bacteria in Maize (*Zea mays* L.). **The Journal of Experimental Life Science**. v. 10, n. 3, p. 165- 170, 2020.

BASAK, B.B.; MAITY, A.; RAY, P.; BISWAS, D.R.; ROY, S. Potassium supply in agriculture through biological potassium fertilizer: A promising and sustainable option for developing countries. **Archives of Agronomy and Soil Science**. v. 68, p. 101-114, 2020.

BASHIR, Z.; ZARGAR, M.Y.; BABA, Z.A.; MOHIDDIN, F.A.; PEER, F.A.; MIR, S.A.; NAJAR, G.R. Solubilization of potassium containing mineral by bacteria from Kashmir iris (*Iris kashmiriana*) rhizosphere. **The Pharma Innovation Journal**. v. 7, n. 4, p. 747-750, 2018.

BENEDUZI, A.; MOREIRA, F.; COSTA, P.B.; VARGAS, L.K.; LISBOA, B.B.; FAVRETO, R.; BALDANI, J.I.; PASSAGLIA, L.M.P. Diversity and plant growth promoting evaluation abilities of bacteria isolated from sugarcane cultivated in the South of Brazil. **Appl. Soil Ecol**. v. 4, p. 94-104, 2013.

BOUBEKRI, K.; SOUMARE, A.; MARDAD, I.; LYAMLOULI, K.; HAFIDI, M.; OUHDOUCH, Y.; KOUISNI, L. The screening of potassium- and phosphate- solubilizing actinobacteria and the assessment of their ability to promote wheat growth parameters. **Microorganisms**. v. 9, n. 470, p. 1-16, 2021

BRASIL. Ministério da Indústria Comércio Exterior e Serviços. Governo Federal. Comex Stat. Disponível em: <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/comex-vis>. Acesso em maio de 2023.

CHINACHANTA, K.; SHUTSRIRUNG, A. Screening for P- and K- solubilizing and siderophore producing capacity of rhizobacteria from Khao Dawk Mali 105 Aromatic Rice. **IOP Conf. Series: Earth Environmental Science**. p. 1-13, 2021.

GROUDEV, S.N. Use of heterotrophic microorganisms in mineral biotechnology. **Acta Biotechnology**. v.17, p. 299-306, 1987.

Hu, X., Chen, J., Guo, J. Two phosphate- and potassium-solubilizing bacteria isolated from Tianmu Mountain, Zhejiang, China. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**. v. 22, p. 983-990, 2006.

LIU, D.; LIAN, B.; DONG, H. Isolation of *Paenibacillus* sp. and assessment of its potential for enhancing mineral weathering. **Geomicrobiology Journal**. v. 29, p. 413-421, 2012.

MATIAS, P.C.; MATTIELLO, E.M.; SANTOS, W.O.; JADEL, J.L.; ALVAREZ, V.H. Solubilization of a K-silicate rock by *Acidithiobacillus thiooxidans*. **Minerals Engineering**. v. 132, p. 69-75, 2019.

MEENA, V.S.; MAURYA, B.R.; VERMAC, J.P.; AEROND, A.; KUMARA, A.; KIM, K.; BAJPAIF, V.K. Potassium solubilizing rhizobacteria (KSR): isolation, identification, and K-release dynamics from waste mica. **Ecological Engineering**. v. 81, p. 340-347, 2015.

MEENA V. S., BAHADUR I., MAURYA B.R., KUMAR A., MEENA R.K., MEENA S.K., VERMA J.P. Potassium-solubilizing microorganism in evergreen agriculture: An overview. In: Meena V, Maurya B, Verma, J, Meena R (eds). **Potassium solubilizing microorganisms for sustainable agriculture**. p. 1-20, 2016.

NAIN, A.; CHAUDHARY, K.; SHARMA, C.; SHEORAN, H. Potassium solubilization in soils. **Ecofarming**. v. 3, n. 1, p. 58-63, 2023.

PADHAN, D.; SEN, A.; KUNDU, R.; YADAV, V.K. Potassium solubilisation in soils: mechanisms, effect on plant growth and future prospects. **Current Research in soil fertility**. AkiNik Publications. Chapter 3. p. 37-59, 2019.

PARMAR, P.; SINDHU, S.S. Potassium solubilization by rhizosphere bacteria: influence of nutritional and environmental conditions. **Journal of Microbiology Research**. v. 3, n. 1, p. 25-31, 2013.

SARIKHANI, M.R.; OUSTAN, S.; EBRAHIMI, M.; ALIASGHARZAD, N. Isolation and identification of potassium-releasing bacteria in soil and assessment of their ability to release potassium for plants. **European Journal of soil Science**. p. 1-9, 2018.

SATTAR, A.; NAVEED, M.; ALI, M.; ZAHIR Z.A.; NADEEM, S.M.; YASEEN, M.; MEENA, V.S.; FAROOQ, M.; SINGH, R.; RAHMANF, M.; MEENA, H.N. Perspectives of potassium solubilizing microbes in sustainable food production system: A review. **Applied Soil Ecology**. p. 1-14, 2018.

SCHUELER, T.A.; DOURADO, M.L.; VIDEIRA, S.S.; CUNHA, C.D.; RIZZO, A.C.L. Biosolubilization of verdete: An alternative potassium source for agriculture fertilizer. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**. v. 34, p.1-6, 2021.

SILVERMAN, M.P.; LUNDGREN, D.G. Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*. I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields. **Journal of Bacteriology**. v. 77, p. 642-647, 1959.

SUN, F.; OU, Q.; WANG, N.; GUO, Z. X.; OU, Y.; Li, N.; PENG, C. Isolation and identification of potassium-solubilizing bacteria from Mikania micrantha rhizospheric soil and their effect on M. micrantha plants. **Global Ecology and Conservation**. v. 23, p. 1-9, 2020.

ZARJANI, J. K.; ALIASGHARZAD, N.; OUSTAN, S.; EMADI, M.; AHMADI, A. Isolation and characterization of potassium solubilizing bacteria in some Iranian soils. **Archives of Agronomy and Soil Science**. v. 77, p. 75-89, 2013.

Economia circular no setor de rochas ornamentais por meio do uso do FiBRO em artefatos de cerâmica vermelha

Circular economy in the ornamental stone sector through the use of FiBRO in red ceramic artifacts

Mariane Costalonga de Aguiar

Bolsista PCI, Química, D.Sc.

Monica Castoldi Borlini Gadioli

Supervisora, Engenheira Química, D.Sc.

Resumo

O Brasil é um dos maiores produtores de rochas ornamentais do mundo e o estado do Espírito Santo é conhecido mundialmente pela alta produção e exportação de rochas ornamentais. A etapa de beneficiamento das indústrias de rochas ornamentais brasileira gera grandes quantidades de resíduos finos anualmente. O objetivo do trabalho foi contribuir para a mitigação do impacto ambiental e fomentar a economia circular por meio de diretrizes do uso dos finos do beneficiamento de rochas ornamentais denominados de FiBRO em artefatos de cerâmica vermelha. Durante o desenvolvimento do projeto, foram realizadas articulações com instituições, órgãos e empresas do setor de rochas ornamentais e cerâmica vermelha do Estado e do País. Nas empresas foram realizadas visitas técnicas, caracterização tecnológica dos resíduos e demais componentes dos produtos, e também, ensaios em laboratórios e testes piloto nas indústrias. Após todas as etapas de desenvolvimento foi elaborado um termo de referência para a utilização do FiBRO nos artefatos de cerâmica vermelha. Além de reduzir o consumo de matérias-primas naturais, a utilização do FiBRO colaborará para diminuir a quantidade de resíduos descartados na natureza, consequentemente, a mitigação do impacto ambiental e o desenvolvimento sustentável. Outro benefício é que agrega valor a um material que até então é indesejável, além de possibilitar a geração de novos empreendimentos e novos produtos ecoeficientes, inserindo os setores envolvidos na economia circular.

Palavras-chave: artefatos de cerâmica vermelha; subproduto; FiBRO; termo de referência.

Abstract

Brazil is one of the largest producers of ornamental stones in the world and the state of Espírito Santo is known worldwide for its high production and export of ornamental stones. The processing stage of the Brazilian ornamental stone industries generates large amounts of fine waste annually. The objective of the work was to contribute to the mitigation of environmental impact and promote the circular economy through guidelines for the use of fines from the processing of ornamental stones called FiBRO in red ceramic artifacts. During the development of the project, coordination was carried out with institutions and companies in the ornamental stone and red ceramic sector in the State and the country. Technical visits were carried out at the companies,

technological characterization of waste and other components of the products, and also, tests in laboratories and pilot tests in industries. After all the development stages, a term of reference was drawn up for the use of FiBRO in red ceramic artifacts. In addition to reducing the consumption of natural raw materials, the use of FiBRO will help to reduce the amount of waste discarded in nature, consequently mitigating environmental impact and sustainable development. Another benefit is that it adds value to a material that was previously undesirable, in addition to enabling the generation of new enterprises and new eco-efficient products, inserting the sectors involved in the circular economy.

Keywords: red ceramic artifacts; byproduct; FiBRO; reference term.

1. Introdução

O Brasil é reconhecido como um dos principais produtores de rochas ornamentais no mundo, ocupando o quarto lugar global, com uma fatia de aproximadamente 5% da produção total (MONTANI, 2021). Essa posição coloca o país logo abaixo da China, Índia e Turquia, os líderes do setor. Segundo a ABIROCHAS (2023) as exportações brasileiras de materiais rochosos naturais somaram US\$ 549,0 milhões e 915,3 mil toneladas no primeiro semestre de 2023. Esses números ressaltam a relevância do Brasil como um mercado expressivo no segmento de rochas ornamentais.

O destaque vai para o estado do Espírito Santo, que é reconhecido como o maior exportador de rochas ornamentais do país, atendendo a 81% da demanda nacional (ABIROCHAS, 2022). Essa posição evidencia o papel crucial da região na produção e exportação de rochas ornamentais para o mercado mundial.

Devida à grande produção de rochas ornamentais, a geração de resíduos é muito grande. Estima-se que anualmente no Brasil sejam geradas mais de 2,5 milhões de toneladas de resíduos finos, dos quais aproximadamente 2,0 milhões de toneladas são depositadas em aterros associativos e particulares apenas no estado do Espírito Santo (Vidal et al., 2014). Nos últimos 10 anos, estima-se que o país tenha gerado mais de 25 milhões de toneladas de resíduos finos. Agravando a situação, a maioria das indústrias não realiza o gerenciamento adequado do manejo desses resíduos.

Para garantir um desenvolvimento sustentável no setor de rochas ornamentais no Brasil, é crucial implementar práticas que promovam a economia circular e se alinhem aos princípios ESG (Environmental, Social, and Governance – Ambiental, Social e Governança). Uma abordagem sustentável envolve reduzir o desperdício ao longo da cadeia produtiva, o que busca maneiras inovadoras de reutilizar e reciclar os resíduos gerados durante o processo de beneficiamento das rochas ornamentais. Para o setor, é fundamental incentivar a adoção de práticas de manejo responsável dos resíduos, o que evita a deposição inadequada em aterros e busca alternativas mais sustentáveis. O compromisso com a economia circular e os princípios ESG não apenas contribui para reduzir o impacto ambiental do setor, mas também fortalece a imagem e competitividade do Brasil no mercado internacional, tornando-o referência em produção responsável e sustentável de rochas ornamentais. A transição da economia linear para a circular é de fundamental importância para enfrentarmos os desafios

globais de sustentabilidade, uma vez que promove o uso eficiente dos recursos, reduz o desperdício, diminui o impacto ambiental e fomenta um modelo econômico mais resiliente e responsável com o meio ambiente.

2. Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo contribuir para a mitigação do impacto ambiental e fomentar a economia circular por meio de diretrizes do uso dos fins do beneficiamento de rochas ornamentais denominados de FiBRO em artefatos de cerâmica vermelha.

3. Material e Métodos

3.1. Gerenciamento de resíduos

Os materiais cerâmicos foram fabricados com a utilização do FiBRO. Pelo fato dessa matéria-prima ser aproveitada para a fabricação de novos materiais, ela será denominada de subproduto, conforme estipulado pela norma NBR 17100-1 (ABNT, 2023).

A norma NBR 17100-1 (ABNT, 2023) estabelece os requisitos gerais aplicáveis às etapas de gerenciamento de resíduos, desde a origem do resíduo até sua destinação, incluindo a movimentação e operações intermediárias, se houverem. De acordo com a norma, os resíduos de mineração são resíduos gerados nas atividades de pesquisa, extração ou beneficiamento de minérios.

Os resíduos gerados no processo de lavra, são denominados de estéril e os gerados no beneficiamento por meio da tecnologia de teares ou da etapa de polimento são denominados de rejeito. Caso esse material for utilizado como matéria-prima para a produção de um outro produto, ele não será mais um resíduo e sim um subproduto. Se esse resíduo for levado para o aterro (rejeitos gerados no beneficiamento) ou o descartado diretamente na operação de lavra (estéril) não for aproveitado, eles serão classificados como resíduo. Caso esses resíduos sejam submetidos a operação de valorização que o converta em um produto para consumo, insumo ou matéria-prima, será atribuído a ele o status de não resíduo. A Figura 1 apresenta as etapas de classificação dos resíduos de rochas ornamentais.



Figura 1. Fluxograma das etapas de classificação dos resíduos de rochas ornamentais.

3.2. Indústrias de cerâmica vermelha, rochas ornamentais e aterros no estado do Espírito Santo

Foi realizado um levantamento das indústrias cerâmicas e polos beneficiadores de rochas ornamentais para verificar a logística das proximidades das indústrias do estado do Espírito Santo e assim, avaliar se o resíduo pode ser utilizado sem necessidade de gastos maiores com transporte.

3.3. Metas estabelecidas

Durante as etapas de desenvolvimento do projeto, foram estabelecidas metas que incluíram: estimular o desenvolvimento industrial sustentável; caracterizar os resíduos e, portanto, conhecer quais os tipos que podem ser utilizados como matérias-primas para a indústria; promover informações sobre os resíduos; instruir a comunidade regional e nacional; identificar áreas de oportunidade para uma maior eficiência econômica; desenvolvimento de produtos ecológicos com resíduos (em escala laboratorial e industrial); caracterizar os novos materiais fabricados com resíduos; contribuir com alternativas e para a normatização da utilização do resíduo de rochas ornamentais; elaboração do termo de referência do uso dos finos do beneficiamento de rochas ornamentais (FiBRO) em artefatos de cerâmica vermelha; divulgação de resultados; formação de recursos humanos; educação e comunicação pública; publicação de artigos nacionais e internacionais.

3.4. Termo de referência para o uso dos finos do beneficiamento de rochas ornamentais (FiBRO) na fabricação de artefatos de cerâmica vermelha

Foi realizado um levantamento bibliográfico de todos os trabalhos já realizados com os resíduos de rochas ornamentais, coleta e caracterização das matérias-primas (argila e resíduo) utilizada para a fabricação dos artefatos para avaliar as suas propriedades, testes laboratoriais e industriais, visitas técnicas em diversas indústrias cerâmicas e de rochas ornamentais, sindicatos, institutos e entre outros.

Posteriormente, foi elaborado o termo de referência em parceria com o Instituto de Meio Ambiente e Recursos Hídricos-IEMA, que é o documento com as diretrizes gerais para o uso do FiBRO nos artefatos de cerâmica vermelha. Para a sua aplicação, foram determinados alguns requisitos específicos, como a procedência da rocha, a granulometria, teor de carbonatos e de ferro, para que os artefatos cerâmicos fabricados com o FiBRO atendam as normas vigentes da NBR 15270-1, 15270-2 (ABNT 2017) e 15310 (ABNT, 2009) de acordo com o produto a ser comercializado.

4. Resultados e Discussão

A articulação entre as instituições, órgãos e empresas envolvidas foi primordial para andamento do projeto. Todos contribuíram para a elaboração final do termo de referência do uso dos finos do beneficiamento de rochas ornamentais (FiBRO) em cerâmica vermelha. Com o apoio, criou-se um levantamento bibliográfico, onde foi obtido mais de 100 trabalhos, entre eles artigos, relatórios, dissertações e teses acadêmicas sobre o uso do fino do beneficiamento de rochas ornamentais em artefatos cerâmicos. Este levantamento proporcionou o início do projeto, os primeiros passos e a direção para a elaboração do termo de referência.

O mapeamento das indústrias de cerâmica vermelha, empresas beneficiadoras de rochas ornamentais e aterros, mostrou que existe uma ótima logística de proximidade entre elas. Portanto, existe sim a possibilidade de usar o FiBRO sem obter um gasto a mais com transporte. Aproximadamente 80% das empresas beneficiadoras de rochas ornamentais do Espírito Santo possuem maior viabilidade econômica, caso direcionem seus resíduos para as indústrias de cerâmica vermelha. Isso devido à proximidade das empresas de rochas com as cerâmicas, diminuindo então o valor do frete, e também por não precisarem pagar a taxa de deposição que é cobrada nos aterros de resíduos. O estudo ainda contabilizou que existe no Espírito Santo 61 indústrias de cerâmica vermelha em atividade e 42 aterros de resíduos de rochas ornamentais. A Figura 2 apresenta o mapa confeccionado durante o projeto.

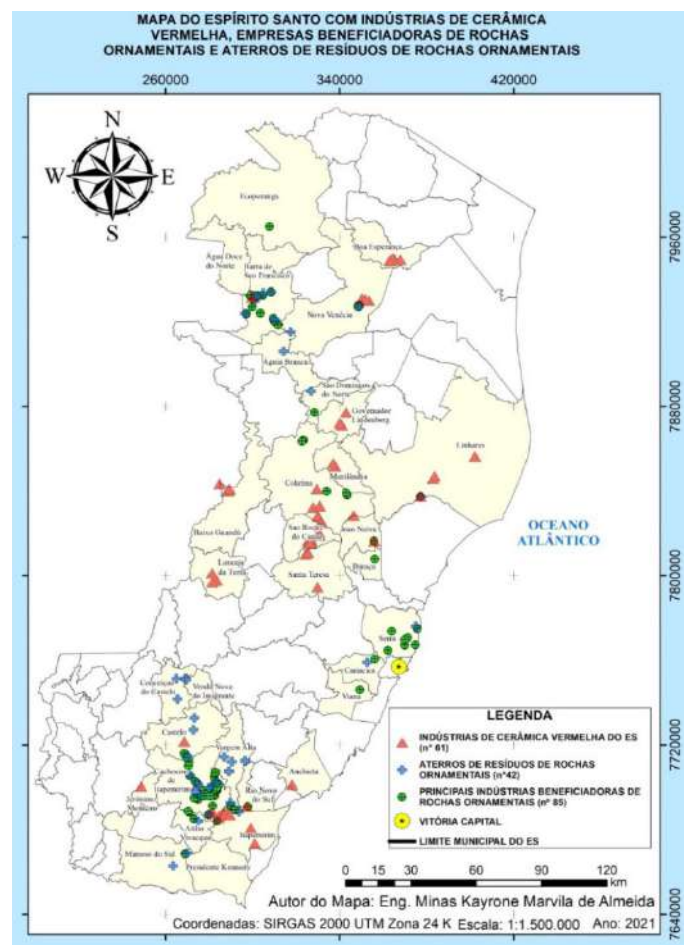


Figura 2. Mapa das indústrias de cerâmica vermelha, empresas beneficiadoras de rochas ornamentais e aterros de resíduos de rochas ornamentais

Diversas empresas dentro e fora do estado foram visitadas para apresentação do projeto e para verificar a viabilidade da utilização do resíduo. Desde o início do projeto, a equipe vem se reunindo com diversas empresas, instituições e órgãos governamentais. Esta interação colaborou para a confecção do termo de referência que foi de interesse de ambas as partes. Durante algumas visitas, foram coletados materiais para ensaios de caracterização. Os resultados foram positivos e os dados foram compartilhados com as empresas do setor.

Com base nos testes industriais realizados, que incorporaram os resíduos na massa cerâmica, ficou comprovada a viabilidade da aplicação desses materiais. Os resultados analisados foram extremamente positivos, destacando o desempenho mais favorável com a incorporação de 20% de resíduo na massa cerâmica. Os ensaios de resistência mecânica, absorção de água e características geométricas também apresentaram resultados promissores, evidenciando a qualidade do produto final. Além disso, os ensaios químicos e mineralógicos reforçaram a viabilidade da utilização dos resíduos, demonstrando que sua incorporação na cerâmica não comprometeu as propriedades técnicas do material.

Adicionalmente, a análise ambiental foi conduzida e não identificou riscos à saúde humana, o que destaca a segurança do material para uso. Esses dados são fundamentais para embasar o termo de referência, cujo objetivo é regulamentar e normatizar o uso responsável dos resíduos de rochas ornamentais em artefatos de cerâmica vermelha. Essa iniciativa busca estabelecer critérios e condições adequadas para a utilização dos resíduos do beneficiamento na produção dos artefatos, com o intuito de aproveitar de forma sustentável esses materiais e, conseqüentemente, reduzir o impacto ambiental.

O termo de referência, ao ser implementado, proporcionará diretrizes claras para a utilização do FiBRO na fabricação de artefatos cerâmicos, como: procedência predominantemente de rochas silicáticas e deve estar livre de impurezas e não conter materiais metálicos ferrosos, além de faixa específica de granulometria, teor de carbonatos e teor de ferro total. Além de, contribuir para melhor compreensão de como incorporá-los e quais procedimentos seguir. Seu foco é atender à necessidade de aproveitamento e uso responsável dos resíduos, buscando assim a promoção da sustentabilidade ambiental e o desenvolvimento de uma economia circular no setor de rochas ornamentais e cerâmica vermelha. Essa medida é essencial para o avanço em direção a práticas mais sustentáveis e para a redução dos impactos negativos no meio ambiente.

5. Conclusão

O levantamento das indústrias cerâmicas e polos beneficiadores de rochas ornamentais apontou que o estado do Espírito Santo possui uma boa logística de proximidade entre estas indústrias, com isso o resíduo pode ser utilizado sem necessidade de gastos maiores com transporte.

Os resultados da caracterização do material coletado, indicou valores favoráveis para a utilização dos resíduos de beneficiamento de rochas ornamentais em artefatos de cerâmica vermelha. Os resíduos de rochas ornamentais apresentaram características adequadas à utilização no segmento de cerâmica vermelha, como granulometria fina e quantidades significativas de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos. Além de ter melhorado a trabalhabilidade/plasticidade da argila, possibilitando assim, ajuste da etapa de conformação da cerâmica.

Os testes industriais foram satisfatórios. Os produtos criados apresentaram, em sua maioria, propriedades melhores do que a cerâmica sem resíduo, como maior resistência e menor absorção de água. Isso devido os resíduos contribuírem para melhor empacotamento das partículas e plasticidade e dependendo da temperatura, atuarem como fundente durante o processo de queima do artefato cerâmico.

O trabalho contribuiu com o termo de referência. No termo constam condições específicas para a utilização dos fins do beneficiamento de rochas ornamentais (FiBRO) em artefatos de cerâmica vermelha.

O termo de referência está em trâmite no IEMA e tem o propósito de possibilitar o uso adequado do FiBRO como subproduto (matéria-prima) em artefatos cerâmicos. Em breve, estará disponível para toda a comunidade técnica e científica, bem como para os profissionais e empresários ligados aos setores produtivos de interesse ao trabalho.

Ao regulamentar sua utilização, será possível oferecer maior segurança aos profissionais e setores envolvidos que visam a utilização desse material para fabricação de artefatos cerâmicos. Além de, contribuir com os princípios de ESG e economia circular, despertando a importância do uso consciente e sustentável do meio ambiente.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CETEM, ao CNPq pela bolsa, a FAPES processo nº 84323264 pelo apoio financeiro, a minha supervisora Mônica Castoldi Borlini Gadioli e aos pesquisadores Maria Angélica Kramer Sant'Ana e Kayrone Marvila de Almeida pela colaboração no trabalho. Gostaria também de registrar como agradecimentos, a importância das instituições e empresas do setor de rochas ornamentais e de cerâmica para a realização do projeto, governo, universidades, sindicatos, órgão ambiental e entre outros.

7. Referências Bibliográficas

ABIROCHAS – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. Exportações/ Importações Brasileiras. Disponível em: <https://abirochas.com.br/>. 2022 / 2023.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15270-1**: Componentes cerâmicos – Blocos e tijolos para alvenaria. Parte 1: Requisitos. ABNT, 2017.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15270-2**: Componentes cerâmicos – Blocos e tijolos para alvenaria. Parte 2: Métodos de ensaio. ABNT, 2017.

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

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 17100-1**: Gerenciamento de resíduos. Parte 1: Requisitos gerais. ABNT, 2023.

MONTANI, C. **XXXI Rapporto Marmo e Pietre nel Mondo**. 2021

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.

Padronização de determinação de perda ao fogo por balanças termogravimétricas automatizadas

Standardization of loss on ignition determination using automated thermogravimetric analyzers

Matheus Rodrigues Muniz
Bolsista PCI, Técnico em química

Arnaldo Alcover Neto
Supervisor, Químico, D.Sc.

Resumo

Os minerais estratégicos, essenciais para a economia, são definidos pelo "Plano Nacional de Mineração" (PNM-2030) em três categorias: importação, tecnologias avançadas e importância econômica local. A caracterização química desses minerais é crucial, sendo a espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) uma técnica eficaz. A análise por FRX exige preparação da amostra, o cálculo do percentual de perda por calcinação (PPC) para elementos voláteis. O uso de analisadores termogravimétricos (TGA) é mais prático que fornos-mufla, controlando temperatura e atmosfera. O estudo buscou comparar a determinação de PPC em materiais de referência certificados de amostras geológicas e de minério, utilizando um analisador termogravimétrico LECO TGA 701 e mufla, a fim de validar os resultados obtidos por TGA. Resultados concordantes entre duas técnicas foram obtidos apenas para valores de PPC %5.

Palavras-chaves: minerais estratégicos, perda por calcinação (PPC), analisador termogravimétrico (TGA), fluorescência de raios-x (FRX).

Abstract

Strategic minerals, essential for the economy, are defined by the "National Mining Plan" (PNM-2030) in three categories: importation, advanced technologies, and local economic importance. The chemical characterization of these minerals is crucial, with X-ray fluorescence spectrometry (XRF) being an effective technique. XRF analysis requires sample preparation, and the calculation of the percentage of loss on ignition (LOI) for volatile elements. The use of thermogravimetric analyzers (TGA) is more practical than muffle furnaces, controlling temperature and atmosphere. The study aimed to compare the determination of LOI in standard reference materials of geological and ore samples, using a LECO thermogravimetric analyzer, model TGA 701 and muffle furnace to validate the results obtained by TGA. Concordant results between the two techniques were only obtained for LOI values above 5%.

Keywords: strategic minerals, loss on ignition (LOI), thermogravimetric analyzer (TGA), X-ray fluorescence (XRF).

1. Introdução

Devido à importância dos minerais estratégicos, a caracterização química é crucial. A espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é utilizada para análise de amostras sólidas, líquidas e pós, abrangendo elementos do sódio ao urânio. Para análises por FRX, a amostra sólida geralmente passa por fusão ou prensagem. Além disso, é essencial determinar o percentual de perda por calcinação (PPC) para elementos voláteis não detectados pela FRX. A análise de PPC envolve o aquecimento da amostra para separar materiais voláteis, podendo ser realizada por fornos-mufla ou analisadores termogravimétricos (TGA). O TGA, mais prático e automatizado, controla temperatura e atmosfera, enquanto a mufla tem custo reduzido, mas requer etapas adicionais e é mais morosa.

2. Objetivos

Validar o método de determinação de PPC em balança analítica automatizada em amostras geológica e de minério, comparando com o procedimento tradicional utilizando o forno-mufla.

3. Material e Métodos

Um analisador termogravimétrico da LECO, modelo TGA 701 e um forno-mufla da JUNG, foram utilizados para a determinação da perda por calcinação a 1000°C de diferentes MRC's existentes nos arquivos do CETEM. Os materiais de referências selecionados foram uma bauxita (BXMG-2), uma argila (IPT-28), uma rocha Greisen (CGL 022), um calcário (BCS-CRM No. 513) e um minério sulfetado (HV-2).

3.1. Procedimento analítico para determinação de PPC em forno-mufla e em TGA:

Os cadinhos de porcelana foram aquecidos a 1000°C por 1 hora para obter a tara, seguido por resfriamento e pesagem. Cinco amostras foram secas a 105°C por 1h30, pesadas em cadinhos tarados após resfriamento. Os cadinhos foram aquecidos a 1000°C por 1 hora para determinar o PPC, calculado como a razão da massa perdida para a massa inicial multiplicada por 100. No método TGA, a secagem prévia não foi necessária, e cadinhos vazios foram pesados para a tara. Em seguida, 1,0 g de cada amostra foram pesados em quintuplicata em cadinhos tarados. Realizou-se uma rampa de aquecimento até 107°C para determinar a umidade, seguida por uma nova rampa até 1000°C para determinar o PPC.

4. Resultados e Discussão

Abaixo estão os valores certificados dos MRC's e os resultados das determinações de PPC na mufla e no TGA, representado por suas médias, os desvios padrões e as recuperações.

4.1. Mufla:

MRC	Certificado (PPC %)	Medido (PPC %)	Recuperação (%)	RSD (%)
BXMG-2	27,50	27,76	101,0	1,73
IPT-28	13,90	14,78	106,3	0,19
CGL 022	1,46	1,54	105,2	1,18
BCS-CRM No. 513	43,61	43,04	98,7	0,38
HV-2	4,72	4,42	93,7	1,44

4.2. TGA:

MRC	Certificado (PPC %)	Medido (PPC %)	Recuperação (%)	RSD (%)
BXMG-2	27,50	28,10	102,2	0,75
IPT-28	13,90	13,89	99,9	0,33
CGL 022	1,46	1,22	83,4	7,10
BCS-CRM No. 513	43,61	43,47	99,7	0,78
HV-2	4,72	3,42	72,4	3,69

Os resultados nas tabelas indicam que MRCs com PPC acima de 5% (BXMG-2, IPT-28 e BCS-CRM No. 513) tiveram boas recuperações em ambas as metodologias, enquanto aqueles com PPC abaixo de 5% (CGL 022 e HV-2) mostraram recuperações insatisfatórias no TGA. Para os materiais de referência com baixo PPC, novos experimentos são recomendados para justificar esses resultados. A precisão foi satisfatória (RSD <7,10%) para todos os MRCs na mufla e no TGA.

5. Conclusão

Concluiu-se que o procedimento avaliado de perda por calcinação no TGA em materiais com valores altos de PPC (>5%) foi satisfatório. Por outro lado, para os materiais com baixos valores de PPC (<5%) baixas recuperações foram observadas. Por conta disso, esses materiais serão melhores estudados na continuidade deste trabalho com o intuito em descobrir o motivo de não ficarem com bons resultados.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela oportunidade de bolsa concedida por meio do processo seletivo, ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pelas excelentes condições e infraestrutura da empresa, ao meu supervisor Dr. Arnaldo Alcover Neto e companheiros de trabalho da COAMI.

7. Referências Bibliográficas

Plano Nacional de Mineração 2030, Ministério de Minas e Energia, Brasil, 2011. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br> Acesso em: 02/01/2023.

Geração de imagens minerais sintéticas para modelos de aprendizado profundo usando GANs

Generating synthetic mineral images for deep learning models using GANs

Nancy Baygorrea

Bolsista PCI, Sistemas e computação, D.Sc.

Otávio da Fonseca Martins Gomes

Supervisor, Eng. de Materiais, D.Sc.

Resumo

Estratégias de aprendizado profundo têm sido cada vez mais utilizados em diversas aplicações, inclusive na mineralogia aplicada. Todavia, a questão de escassez de dados, particularmente a dificuldade de obtenção de dados anotados, é um dos principais desafios para a utilização mais ampla do aprendizado profundo em rotinas de caracterização mineral. Neste trabalho, propomos o emprego de redes adversárias generativas (GANs) para gerar imagens minerais sintéticas a fim de aumentar os dados disponíveis para treinamento de modelos de aprendizado profundo.

Palavras-chave: aprendizado profundo; redes adversárias generativas; data augmentation; caracterização mineral.

Abstract

Deep learning strategies have been increasingly used in various applications, including applied mineralogy. However, the issue of data scarcity, particularly the difficulty of obtaining annotated data, is one of the main challenges for the broader use of deep learning in mineral characterization routines. In this work, we propose the use of generative adversarial networks (GANs) to generate synthetic mineral images in order to increase the data available for training deep learning models.

Keywords: deep learning; generative adversarial networks; data augmentation; mineral characterization.

1. Introdução

Grandes quantidades de dados são fundamentais para o treinamento de modelos de aprendizado profundo de alto desempenho, pois permitem aos modelos extrair características mais generalizadas e, assim, obter maior precisão. No entanto, os problemas de dados insuficientes e desbalanceados (ou seja, um tipo de dado ou classe é significativamente maior que outro) são comuns em muitas aplicações. Uma solução promissora para isso é a utilização de técnicas de aumento de dados (*data augmentation*). Desse modo, é possível aumentar a quantidade de dados disponíveis e, ao mesmo tempo, balanceá-los, a fim de aprimorar o treinamento dos modelos (LIU et al., 2023).

O reconhecimento de partículas, grãos e fases minerais depende de diversas características, como textura, cor, forma, associações, entre outras, o que implica particularmente na demanda de grande quantidade de imagens para treinamento de modelos de aprendizado profundo. Os métodos clássicos de *data augmentation* utilizados para geração de imagens sintéticas baseiam-se em operações simples de processamento de imagens, como, por exemplo, rotação, inversão, *zoom*, translação, contraste, corte e adição de ruído. No entanto, nem sempre esses métodos são efetivos para a geração de imagens minerais sintéticas.

2. Objetivos

O presente trabalho propõe o emprego de redes adversárias generativas (GANs) para gerar imagens minerais sintéticas a fim de aumentar os dados disponíveis para treinamento de modelos de aprendizado profundo.

São objetivos específicos:

- Desenvolver uma variação do modelo GAN para a geração de imagens minerais sintéticas;
- Avaliar o desempenho do treinamento de um modelo de aprendizado profundo usando as imagens minerais sintéticas geradas pelo GAN como conjunto de treinamento.

3. Material e Métodos

3.1 Redes Adversárias Generativas (GANs)

Redes Adversárias Generativas (GANs) são uma arquitetura baseada em redes neurais de aprendizado profundo que foi proposta por GOODFELLOW et al. (2014). O resultado dessa arquitetura é uma rede neural profunda geradora que, a partir de um vetor ruído aleatório, é capaz de gerar dados sintéticos únicos. De fato, o autor propôs um “jogo competitivo” entre duas redes neurais: o gerador (G) e o discriminador (D). A função do gerador é criar novos dados a partir de um ruído aleatório como entrada, enquanto o discriminador comprova se os dados aleatórios são consistentes com as instâncias de dados reais, devolvendo uma probabilidade entre 0 e 1, onde o valor 1 indica uma predição da realidade (*real*) e o valor 0 indica uma falsificação (*fake*). Como toda rede neural, precisa-se de alguma função perda para medir a fase do treinamento. Nesse caso, duas funções para cada uma dessas redes, gerador e discriminador. A função perda do gerador (GLoss) e a função perda do discriminador (DLoss) são definidos como:

$$\begin{aligned}
 GLoss(z) &= -\log(D(G(z))) \\
 DLoss(x, z) &= -\log(D(x)) - \log(1 - D(G(z)))
 \end{aligned}$$

onde x é algum dado real e z é um vetor ruído. A interpretação dessas funções é simples: quando um gerador G tenta enganar o discriminador D , classificando o dado *fake* como um dado real, o objetivo é $D(G(z)) = 1$, o qual equivale a minimizar $.GLoss(z)$. A perda para o discriminador consiste em duas partes desde que ele tenha que analisar em dois dados diferentes. Minimizar a primeira parte consiste em obter $D(x) = 1$ o qual corresponde a classificar o dado x como real, enquanto minimizar a segunda parte é equivalente a obter $1 - D(G(z)) = 1$ respectivamente $D(G(z)) = 0$, o qual corresponde a classificar o dado *fake* $G(z)$ como *fake*. Então, as funções perda podem ser escritos com a função *Binary-Cross_Entropy*:

$$BCE(y, d) = -d \log(y) - (1 - d) \log(1 - y),$$

onde y é a saída da rede e d o rótulo *target*. Para $GLoss$ tem-se dado *fake*, mas o objetivo do gerador é obter o dado *fake* classificado como real porque o *target label* é 1. Tudo isso conduz à seguinte fórmula:

$$GLoss(z) = -\log(D(G(z))) = -\log(D(G(z))) - 0 = BCE(D(G(z)), 1)$$

A função perda do discriminador trabalha analogamente, mas tendo em conta que tem-se duas partes: em princípio, tem-se um dado real que o discriminador quer classificar como real e um outro dado *fake* que o discriminador quer classificar como *fake*. Isso conduz à seguinte equação:

$$DLoss(x, z) = -\log(D(x)) - \log(1 - D(G(z))) = BCE(D(x), 1) + BCE(D(G(z)), 0).$$

O segredo de toda essa dinâmica está no espaço latente (um espaço de vetores aleatórios de distribuição uniforme), de fato, na prática esse espaço pode não ser usado totalmente, especialmente quando se usa um espaço maior que 100 dimensões. Geralmente tem uma variedade (espaço topológico) estruturada no espaço latente onde muito das imagens de qualidade podem ser aplicadas. Fora dessa variedade, encontra-se ruídos, onde imagens inconvenientes podem não ser convenientemente particular. De fato, a ideia do espaço latente é o mais próximo à ideia de variáveis latentes em estatísticas. Outro importante ponto é que não importa que tão grande o espaço latente seja. Espaços latentes muito pequenos limitarão a performance do modelo para capturar a distribuição total de dados reais. Nesse trabalho, vamos mostrar uma aplicação de uma variação de modelo generativo proposto por RADFORD et al. (2016) para resolver um problema de segmentação binária usando aprendizado profundo.

3.2 Dataset

O conjunto de dados (*dataset*) considerado neste experimento é composto por imagens de um minério de ferro itabirítico, composto de hematita e quartzo com pequenas quantidades de magnetita e goethita. O *dataset* e sua descrição podem ser encontrados em repositório público através do link: <https://zenodo.org/records/5014700>.

O *dataset* é composto de 81 pares de imagens correlacionadas. Cada par contém uma imagem adquirida por microscopia de luz refletida (RGB, 24 bits) e a imagem de anotação em 8 bits, obtida através de microscopia

eletrônica de varredura (MEV), contendo dois valores de pixel que dependem à fase que correspondem: pixel de valor 0 corresponde ao minério e pixel de valor 255, à resina. As imagens máscara (ou anotadas) foram aplicadas nas imagens RGB a fim de obter imagens com as fases minerais mantidas, mas com *background* 0. Isso permite a obtenção das anotações das imagens sintéticas. Figura 1 mostra as imagens alimentadas no modelo GAN.



Figura 1. Amostras do conjunto original após converter o valor dos pixels correspondentes à resina para o valor 0 correspondente ao *background*.

3.3 Arquitetura do Modelo

Como descrito na seção 3.1, a dinâmica da GAN clássica proposta por GOODFELLOW et al. (2014) demonstrou o grande potencial das GANs no problema da geração sintética de imagens. Não obstante, ainda apresentava algumas dificuldades como o “*mode colapso*” ou quando o gradiente da função perda se aproximava muito para zero. Para nosso experimento, uma variação do modelo GAN, chamado de “*Deep Convolutional GAN*” (DCGAN), que foi proposto por RADFORD et al. (2016), foi usado. As diferenças do GAN clássico e do DCGAN são: camadas *pooling* das GANs são substituídas por convolucionais para o gerador, o qual ajuda o modelo aprender sua própria representação espacial ao invés de ter camadas *pooling* determinísticas não treináveis; a substituição de camadas completamente conectadas em favor de arquiteturas profundas; o uso de “*Batch normalization*” para garantir o fluxo do gradiente em redes profundas; o sucesso de funções de ativação limitada de ReLU e *Leaky ReLU* com o fim de ajudar a aprender sobre a distribuição de treinamento mais rápido. Assim, desde que o conjunto de imagens é composto por imagens de boa resolução, foram utilizadas 7 camadas convolucionais (acompanhadas de “*BatchNormalization*” e funções de ativação “*LeakyReLU*”) na construção do gerador quanto no discriminador. Otimizador tanto do modelo gerador quanto discriminador: Adam com taxa de aprendizado de 0.0002. Épocas (ou iterações para o treinamento de todo o conjunto de dados): 9000. Função perda: “*Binary Cross Entropy*”. O processo demorou aproximadamente 10 h em um computador com 12 GB de GPU.

4. Resultados e Discussão

O treinamento do modelo DCGAN sobre o conjunto de dados foi sobre 9000 épocas, de maneira proposital para mostrar que pode ter muitos valores ótimos para o gerador (G) quanto para o discriminador (D) ao longo do treinamento. A Figura 2 apresenta imagens geradas nas épocas 100, 200, 2000 e 8000. Na Figura 3, é mostrado

as funções dos modelos G e D durante o treinamento, onde podemos observar que todas as perdas são um tanto erráticas no início da execução antes de se estabilizarem por volta da época 100 até a época 300. As perdas permanecem “estáveis” após esse ponto, embora a variância aumente ao longo do treinamento.

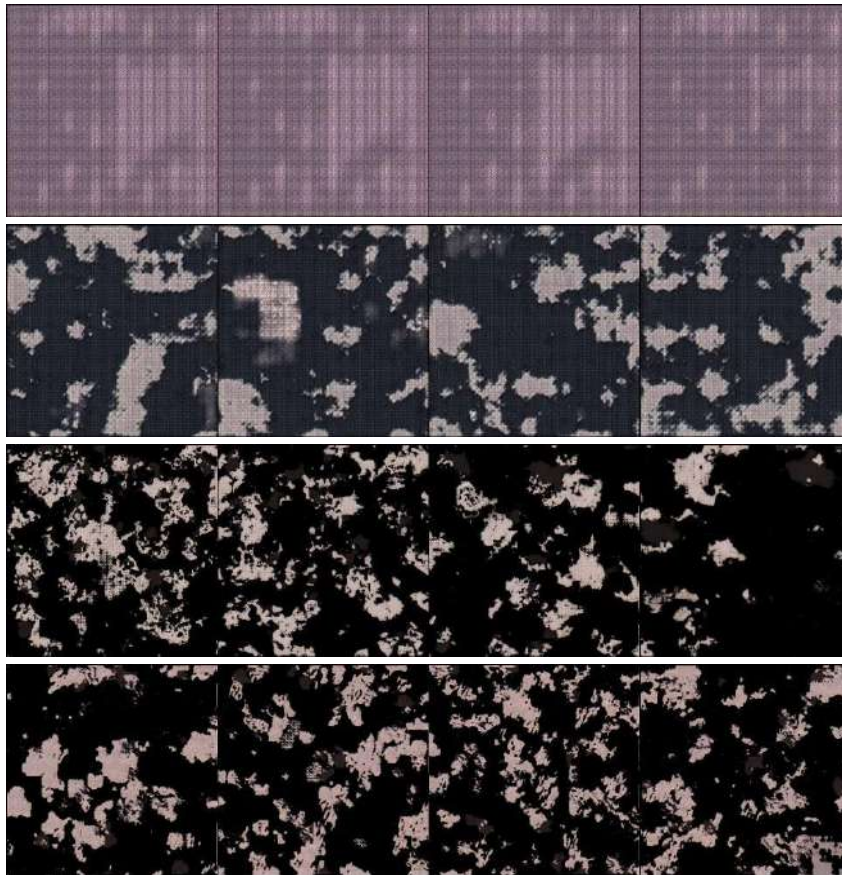


Figura 2. De acima para abaixo, cada fila de imagens corresponde a imagens geradas pelo gerador nas épocas 100, 200, 2000 e 8000, respectivamente.

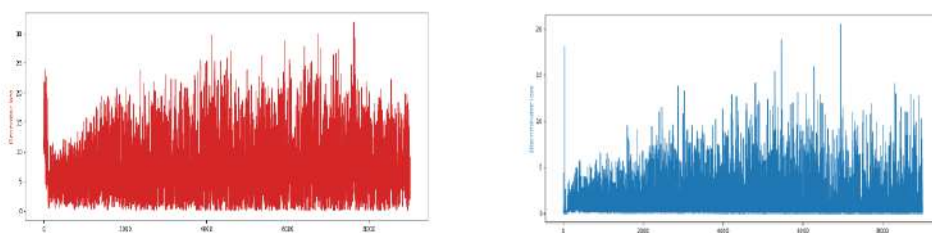


Figura 3. Curvas da função de perda do gerado quanto do discriminador no modelo DCGAN.

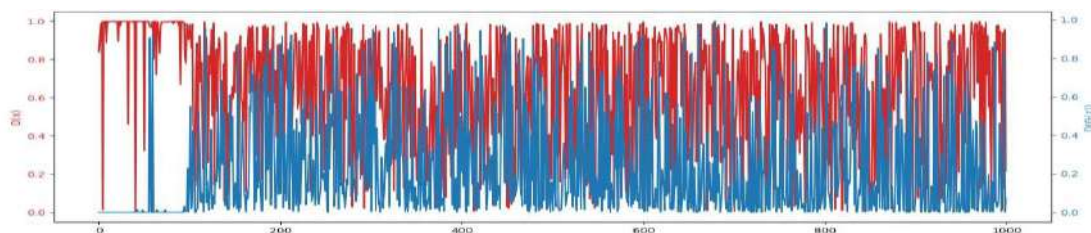


Figura 4. Scores do discriminador sobre imagens reais ($D(x)$) e sobre imagens *fake* ($D(G(z))$).

Desde que a maior parte do treinamento se apresenta estável, vamos analisar os “*score real*” e “*score fake*” em uma faixa do eixo x (correspondente às épocas) que estão representados na Figura 4. Este é um exemplo da perda normal ou esperada durante o treinamento. Ou seja, a perda do discriminador para amostras reais e falsas é aproximadamente em torno de (0,3 e 0,6). Da teoria do modelo, o discriminador tenta distinguir entre amostras reais e sintéticas, atribuindo pontuações que refletem a confiança na autenticidade de cada amostra, onde $D(x)$ representa a pontuação do discriminador sobre imagens reais e $D(G(z))$ corresponde a pontuação do discriminador em relação a imagens geradas (ou sintéticas). Quanto mais próximo de 1 para amostras reais e 0 para amostras geradas, melhor o discriminador está desempenhando sua função no treinamento do modelo GAN. Uma vez tendo os “*checkpoints*” (dicionário onde são armazenadas informações tais como os pesos, otimizadores e os modelos para serem utilizados no processo de inferência) salvos no treinamento de algumas épocas, vai ser escolhido alguma época de qualquer um que contenha o *score real* e *score fake* próximos de 0,5. Para a inferência, carregamos os pesos salvos naquele “*checkpoint*” e o modelo gerador para gerar as imagens que serão utilizadas em um problema de segmentação de imagens binárias com o fim de testar a melhora no desempenho de algum modelo de segmentação sobre os dados sintéticos. Logo após esse procedimento, na construção das anotações das imagens sintéticas, precisa-se substituir o *background* com valores de pixel aleatórios que corresponde à distribuição dos valores de pixel da resina.

Para finalizar com o experimento, um modelo de segmentação será considerado para testar o desempenho do treinamento para esses dois conjuntos de dados: os originais dados iniciais com 81 imagens com suas anotações correspondentes e o conjunto de imagens sintéticas geradas pelo modelo DCGAN com 3 imagens e suas respectivas anotações. Assim, as Figura 5 e 6 mostram o desenvolvimento do treinamento de um modelo de segmentação (UNet clássico) sobre esses dois conjuntos de dados. Veja que a função perda no primeiro está indo para um *overfitting*, enquanto no segundo percebe-se que, pelo fato da acurácia flutuante crescente, o modelo tem um melhor aprendizado, mas ainda para um melhor aprendizado tem que se ajustar os parâmetros. De todo modo, cabe ressaltar que esses resultados preliminares são consistentes e por vezes até superiores aos obtidos por FILIPPO et al. (2021) no treinamento de modelos a partir do mesmo *dataset*.

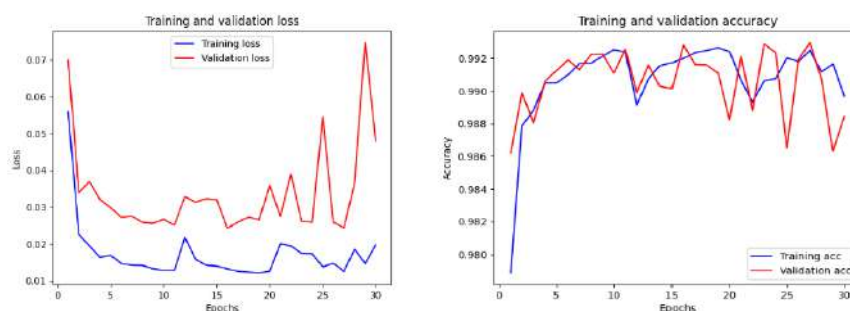


Figura 5. Curvas da função perda e da acurácia do modelo UNet para o conjunto de imagens original.

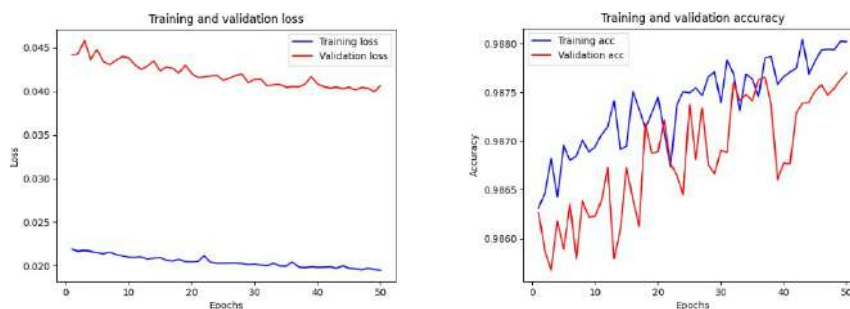


Figura 6. Curvas da função perda e da acurácia do modelo UNet para o conjunto de imagens sintéticas.

5. Conclusão

A geração de imagens sintéticas indica uma boa estratégia útil no treinamento de modelos de aprendizado profundo. No nosso experimento, as curvas da função perda e a acurácia do modelo de segmentação considerando um conjunto totalmente sintético teve melhor performance em comparação com os conjuntos de imagens iniciais. É importante notar que a eficácia da geração de imagens sintéticas depende, além da qualidade e da representatividade das imagens geradas em relação ao problema específico, da construção da arquitetura do modelo generativo adversário.

Sobre o modelo, está tudo bem se a função perda, tanto do gerador quanto do discriminador, oscilar – é apenas evidência do modelo tentando se aprimorar a cada iteração. A estabilidade do treinamento pode se deteriorar em períodos de alta variância na perda e imagens geradas de qualidade inferior. Para modelos estáveis, modificações para produzir alguns casos específicos de falha: colapso de modo e falha de convergência são tópicos de pesquisa futura.

Os resultados obtidos nesse experimento são importantes, pois destacam que a qualidade gerada pode e de fato varia ao longo da execução, mesmo após o processo de treinamento se tornar estável. Mais iterações de treinamento, além de algum ponto de estabilidade de treinamento, podem ou não resultar em imagens de maior qualidade. Por fim, ao aplicar GANs na geração de imagens de minérios, é muito importante validar os resultados gerados para garantir que eles se alinhem com as características reais dos minérios a serem estudados. Além disso, a colaboração entre especialistas em geologia, aprendizado de máquina e processamento de imagens pode ser benéfica para garantir a precisão e relevância de imagens geradas.

6. Agradecimentos

Ao professor Otávio Gomes, pelo apoio, disponibilidade, aconselhamento assertivo e pelo estímulo permanente que contribuem para aumentar o desafio e melhorar a profundidade da pesquisa, pela sua amizade. Ao setor SCT pela parceria. Ao MCTI pela bolsa PCI concedida.

7. Referências Bibliográficas

FILIPPO, M.P.; GOMES, O.D.M.; DA 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*, v. 170, 107007, 2021.

GOODFELLOW, I.J. et al; **Tutorial: Generative Adversarial Nets**, NIPS, 2014.

LIU, Y.; WANG, X.; ZHANG, Z., DENG, F. Deep learning based data augmentation for large-scale mineral image recognition and classification. *Minerals Engineering*, v. 204, 108411, 2023.

RADFORD, A.; METZ, L.; CHINTALA, S. Unsupervised Representation Learning with Deep Convolutional Generative Adversarial Networks. arXiv:1511.06434v2, 2016.

Flotação em coluna de lama de ferro utilizando coletores amida-amina

Column Flotation of iron ore slime using amide-amine collectors

Rafael Santos Monteiro

Bolsista PCI, Técnico em química.

Elves Matiolo

Orientador, Engenheiro de Minas, D. Sc.

Resumo

As partículas minerais ultrafinas são um desafio para a concentração de minério de ferro, sendo geralmente removidas previamente à flotação através da deslamagem. Colunas de flotação mostraram ser eficientes para concentração desta fração, com recuperações e teores de Fe acima de 80% e 60%, respectivamente. Este trabalho busca avaliar, em escala piloto, a concentração de lamas de ferro através da flotação catiônica reversa em coluna, utilizando dois coletores amida amina em circuito *rougher*, a partir de uma amostra do rejeito da separação magnética. A amostra apresentou 31% de Fe, 50% de SiO₂ e 3,9% de Al₂O₃. Para o primeiro coletor avaliado foram obtidos concentrados com teor de Fe de 50% e recuperação de 78% e teores de SiO₂ de 19% e Al₂O₃ de 4%, aplicando 397 g/t do coletor AA1 e para o segundo não foram observados aumentos no teor de Fe no concentrado de flotação, apesar de elevadas recuperações metalúrgicas.

Palavras-chave: flotação; amido-amina; ultrafinos; minério de ferro.

Abstract

Ultrafine particles are a challenge for iron ore concentration and are removed before flotation through desliming. Flotation columns used to be efficient for concentrating ultrafines, with Fe grade and recoveries above 80% and 60%. This work seeks to evaluate, on a pilot scale, the concentration of iron slimes through reverse cationic flotation in a column, using two amide amine collectors in a rougher circuit, using a sample from magnetic separation tailings of a desliming overflow. The sample presented 31% Fe, 50% SiO₂ and 3.9% Al₂O₃. Concentrates with Fe grade of 50% and recovery of 78% and SiO₂ grade of 19% and Al₂O₃ 4% were obtained, applying 397 g/t of AA1 collector. It was not possible to obtain selectivity using the AA2 collector, despite the dosage.

Keywords: flotation; Iron ore; ultrafines; amide-amine.

1. Introdução

O Brasil é o segundo maior produtor de concentrados de minério de ferro, com teor médio de 63,4% (ANM, 2022). A rota mais utilizada na concentração de minérios de itabirito brasileiros é a flotação catiônica reversa, onde há a recuperação do quartzo na espuma (flutuado), e a presença do óxido de ferro que se mantém em polpa (afundado) (LIMA et al, 2005; MATIOLO et al, 2020). Éter-aminas e éter-diaminas primárias têm sido os coletores dominantes para flotação de minérios hematíticos em pH alcalino (9-11), sendo necessário, na maioria dos casos, um depressor de hematita, em geral o amido de milho (ARAUJO; VIANA; PERES, 2005). Matioolo et al. (2020) avaliou o uso de coletores amida-amina em amostras de minério de ferro, sem o uso de depressor, e obteve altas recuperações de Fe (> 90%) com teores de Fe de 63%, 3,2% de SiO₂ e 2,5% de Al₂O₃.

A flotação de minério de ferro utiliza-se de etapas de deslamagem prévias à flotação, a fim de remover partículas <10 µm devido a desafios apresentados no processamento destas partículas, como baixa eficiência de colisão, *slime coating*, estabilidade da espuma e perdas de Fe por arraste. Há, portanto, um esforço para reduzir a perda de minerais de ferro, que chegam a 15%, e diminuir a quantidade de finos descartado em barragens ao adicionar a flotação de finos no circuito (MCFADZEAN; LIMA e DEGLON, 2023). As colunas de flotação são conhecidas por aumentar a performance metalúrgica, especialmente relacionado a partículas minerais ultrafinas, obtendo-se recuperações de Fe acima de 80% e teores de Fe acima de 60% (ARAUJO et al, 2020; MATIOLO et al, 2020).

2. Objetivos

Avaliar, em escala piloto, a concentração de uma amostra de lama de minério de ferro através da flotação catiônica com configuração reversa em coluna, utilizando dois coletores amida amina em circuito *rougher*.

3. Materiais e Métodos

3.1. Amostras e reagentes.

Foram fornecidos cerca de 250kg de amostra de lama de ferro do Quadrilátero Ferrífero, proveniente do fluxo de rejeito da separação magnética. As análises químicas foram realizadas por FRX e as análises mineralógicas por DRX através do método de *Rietveld* e a análise granulométrica foi obtida pelo equipamento *Mastersizer2000*. Os reagentes utilizados nos estudos de flotação foram soluções entre 0,1% de coletores do tipo amida-amina identificados como coletor AA1 e AA2. Além disso, utilizou-se NaOH para regular o pH.

3.2. Ensaio de flotação

Os estudos de flotação de lama de ferro em escala piloto foram realizados na coluna de 2" (6m de altura), com borbulhador do tipo poroso na planta piloto de flotação, considerando um circuito *rougher*. A polpa contendo entre 35-40% de sólidos foi armazenada em tanque pulmão e o condicionamento com o coletor, assim como o ajuste de pH para 10,5 com NaOH, foram realizados em um tanque de 6 L.

O tempo médio de residência no condicionamento foi de 26 minutos. Na flotação, a polpa foi diluída até 15-20% p/p. A altura da camada de espuma variou entre 30-50 cm. A taxa de alimentação variou entre 9-10,5 kg/h e o tempo médio de residência variou entre 10-18 minutos. A velocidade superficial do ar (J_{ar}) e da água de lavagem (J_a) foi fixado em 0,6 cm/s e 0,2 cm/s, respectivamente. A amostragem dos fluxos de afundado e flutuado foi de 3-10 minutos, após 1 hora de estabilização. As amostras dos produtos foram enviadas para análises químicas e mineralógicas e com os dados foram feitos os balanços de massa e metalúrgico.

4. Resultados e Discussão

A distribuição granulométrica apresentou os seguintes tamanhos característicos: D_{90} 37,2 μm , D_{50} 12,3 μm e D_{10} 2,3 μm . A análise química via FRX apresentou 31% de Fe, 50% de SiO_2 e 4% de Al_2O_3 e a análise mineralógica analisou 37% de hematita, 6% de goethita, 49% de quartzo e 4% de caulinita.

A Figura 2 apresenta a curva teor *versus* recuperação metalúrgica de Fe. Foi observado que, a partir de uma alimentação com 31% de Fe, aplicando dosagem de AA2 de 237 a 392 g/t, foi obtido concentrado com teor de 33-36% e recuperações de 86 a 99% de Fe. O rejeito apresentou teores de Fe entre 4 a 16%. A recuperação do concentrado foi em média de 86%, portanto a massa flotada foi baixa, em torno de 14%. Os teores de Fe nos concentrados aplicando dosagem do coletor AA1 de 225 a 397 g/t variaram de 44 a 50% e recuperação metalúrgica de 78 a 90% de Fe, com teor de Fe no rejeito entre os valores de 7 a 12%. A recuperação em massa do concentrado foi em média de 52%.

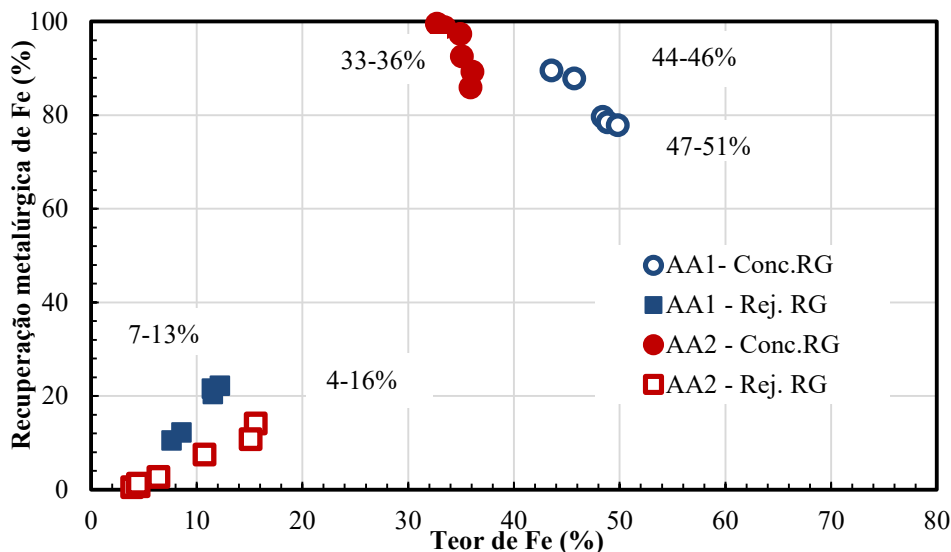


Figura 2. Curva teor *versus* recuperação metalúrgica de Fe para os fluxos do rejeito e concentrado (12 ensaios).
Ensaio de flotação *rougher* em coluna de 2"

O teor de SiO_2 nos concentrados de flotação com AA2, variou entre 42-47%. A recuperação de SiO_2 na fração flutuada (rejeito) variou entre 6-37%. Quando aplicado o AA1 o teor de SiO_2 nos concentrados foi menor, variando de 19 a 29%. A recuperação de SiO_2 na fração flutuada variou entre 66-82%. Em relação aos teores de impurezas de Al_2O_3 , houve pouca variação, entre 3-5%. Como a flotação é reversa, a recuperação metalúrgica de Al_2O_3 na fração flotada é considerada baixa, variando entre 19-51%, bem abaixo do observado para a SiO_2 .

As Figuras 3a e 3b apresentam a correlação da dosagem de coletor com o teor de Fe e recuperação metalúrgica de SiO₂ na fração flutuada. Considerando o coletor AA2, o aumento da dosagem de 237 a 392 g/t levou a maiores recuperações de SiO₂, de 6,3 a 37% e conseqüentemente a altos teores de Fe na fração flotada, atingindo máximo de 16% para a dosagem de 390 g/t. Foi testado a variação do pH de 10,5 para 10 na faixa de dosagem de 380-390 g/t. A redução no pH levou a maiores teores de Fe no rejeito, de 11% para valores de 15-16% e um aumento na recuperação de SiO₂ de 30 para 37%. Avaliando os resultados obtidos com o coletor AA2, este coletor apresentou enriquecimento de Fe foi 31% de teor de Fe na alimentação para no máximo 36% no concentrado e baixas recuperações de SiO₂, em média de 15%, mesmo para dosagens altas do coletor, em média de 390 g/t.

Em contrapartida, o aumento da dosagem do AA1 de 225 g/t para 383 g/t alcançou recuperações metalúrgicas de SiO₂ em torno 80%, para teores de Fe, em média, de 11% no rejeito e 49% no concentrado. O aumento na dosagem de 313 g/t para 397 g/t não levou a variações significativas na performance da flotação em termos de recuperação de SiO₂ e teor de Fe no rejeito final.

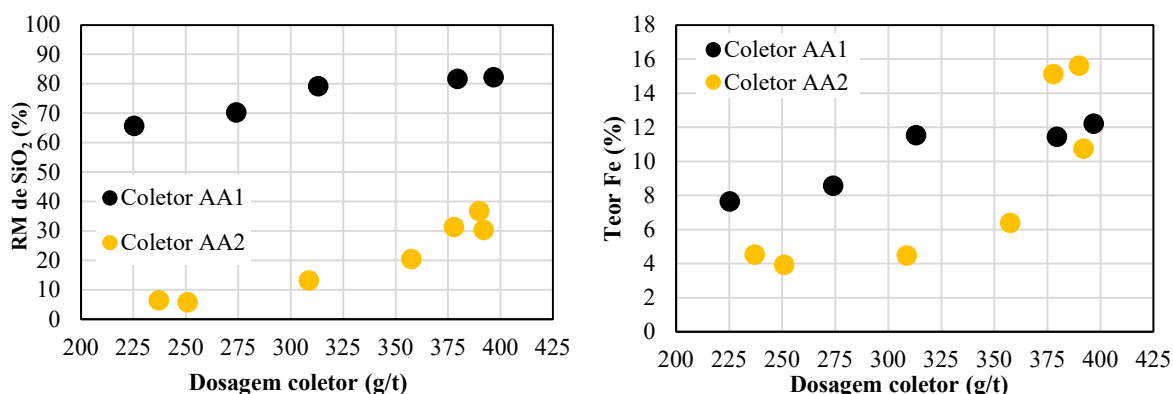


Figura 3a. Dosagem dos coletores *versus* recuperação metalúrgica de SiO₂ nos rejeitos finais da flotação e 3b. Dosagem dos coletores *versus* teor de Fe nos rejeitos finais de flotação.

5. Conclusão

A partir dos ensaios de concentração da lama de Fe por flotação em coluna, foi possível produzir concentrados de ferro com teor de 50% com recuperação de 78% e teores de SiO₂ e Al₂O₃ de 19% e 4,2%, respectivamente, além de alta recuperação de SiO₂, aplicando 397 g/t do coletor AA1. O coletor AA2 apresentou baixa recuperação de SiO₂ para a fração flutuada (rejeito), o que prejudicou o enriquecimento em Fe na fração afundada (concentrado). Para alcançar um concentrado que atenda a especificações para a produção de *pellet feed* serão avaliados parâmetros hidrodinâmicos de velocidade superficial de ar (Jar) e água de lavagem (Ja), além da adição de mais um estágio de limpeza (*cleaner*) no circuito de flotação

6. Agradecimentos

Agradeço aos meus orientadores Amanda Freitas e Elves Matiolo pelo apoio, ao CETEM/MCTI e seus funcionários pela estrutura e ao CNPQ e MCTI pela bolsa concedida.

7. Referências Bibliográficas

ANM, 2018. **Anuário Mineral Brasileiro. Principais substâncias metálicas**. ANM. Brasília. Disponível em: <<https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/PreviaAMB2022.pdf>> Acesso em: 01 nov.2023.

ARAUJO, A.C., VIANA, P.M., PERES, A.E.C., 2005. **Reagents in iron ores flotation**. Miner. Eng. 18, 219-224.

LIMA, R.M.F. et al. 2005. **The infrared spectra of amine collectors used in the flotation of iron ores**. Miner. Eng. 18, 267-273.

MATIOLO, E. et al. 2020. **Improving recovery of iron using column flotation of iron ore slimes**. Miner. Eng.158, 106608.

MCFADZEAN, B. LIMA, N.P. DEGLON, D.A. 2023. **Decoupling the pulp and froth effect of ultrafine particles on Itabirite iron ore flotation**. Minerals Engineering. Volume 204.

Investigação da influência das condições operacionais na produção de rochas aglomeradas

Investigation of the influence of operating conditions on the production of agglomerated stones

Rondinelli Moulin Lima

Bolsista PCI, Eng. Químico, D.Sc.

Mônica Castoldi Borlini Gadioli

Supervisora, Eng. Química, D. Sc.

Resumo

O conhecimento da influência das variáveis operacionais na produção das rochas aglomeradas é fundamental para a otimização de suas propriedades físico-mecânicas. Dessa forma, esse trabalho teve como objetivo investigar a influência das variáveis operacionais nas propriedades físico-mecânicas das rochas aglomeradas. As rochas aglomeradas foram produzidas utilizando resíduo de quartzito e resina poliuretana vegetal. Para avaliar a influência das variáveis operacionais, temperatura, pressão e tempo de compactação foi utilizado um planejamento fatorial 3^k . As propriedades analisadas foram a densidade, absorção de água e à resistência à flexão. A utilização de 35°C de temperatura, 20 tons de pressão e tempo de compactação de 3h resultou na rocha aglomerada com as melhores propriedades e apresentou resultados superiores que os reportados na literatura. Somente a pressão apresentou influência significativa na variável resposta densidade. O planejamento fatorial 3^k auxiliou na investigação da influência das condições operacionais nas propriedades físico-mecânicas das rochas aglomeradas. Por meio dele foi possível obter melhores resultados de densidade, absorção de água e resistência à flexão.

Palavras-chave: rochas aglomeradas, planejamento fatorial 3^k , variáveis operacionais.

Abstract

Understanding the impact of operational variables on the production of agglomerated stones is crucial for optimizing their physical-mechanical properties. This study aimed to investigate the influence of operational variables on the physical-mechanical properties of agglomerated stones produced from quartzite waste and vegetable polyurethane resin. A 3^k factorial design was employed to assess the effects of temperature, pressure, and compaction time on the properties, including density, water absorption, and flexural strength. Optimal results were achieved using a temperature of 35°C, a pressure of 20 tons, and a compaction time of 3 hours, surpassing those reported in the literature. Notably, only pressure had a significant influence on the density response variable. The application of the 3^k factorial design facilitated a comprehensive investigation into the influence of operational conditions on the physical-mechanical properties of agglomerated stones, resulting in improved outcomes in terms of density, water absorption, and flexural strength. Further research into varying operating conditions is recommended to enhance the properties of agglomerated stones.

Keywords: agglomerated stones, 3^k factorial design, operational variables.

1. Introdução

As rochas aglomeradas, também conhecidas como rochas artificiais ou rochas engenheiradas, são constituídas por uma pequena porcentagem de material polimérico, normalmente uma resina, e uma alta porcentagem de agregados naturais, que podem ser quartzo, granito, mármore, cristais de vidro, entre outros. Elas foram desenvolvidas inicialmente pela empresa Breton, no início da década de 70, por meio da tecnologia denominada como Bretonstone. O objetivo dessa tecnologia consiste em submeter a mistura de agregado natural e resina polimérica a um sistema de vibro-compressão sob vácuo, para a produção de uma superfície sólida cujas as propriedades sejam similares e até superiores que a das rochas naturais (REVUELTA, 2021). Dessa forma, uma das grandes vantagens, é a produção de rochas em diferentes tamanhos, formas e cores, podendo ser aplicadas em cozinhas, banheiros, pisos e revestimentos, em diferentes tamanhos, formas e cores (REVUELTA, 2021).

Diversos estudos têm se empenhado em avaliar a produção de rochas aglomeradas utilizando diferentes tipos de agregados naturais e resinas. Uma alternativa que vem se destacando é a utilização de resíduos de rochas ornamentais e de uma resina poliuretana vegetal para a fabricação de rochas aglomeradas (GADIOLI et al., 2023; GOMES et al., 2022; GOMES et al., 2019). Dessa forma, mantém a economia circular ativa, diminuindo a geração de resíduos além de desenvolver um produto totalmente eco-eficiente.

Agrizzi et al (2022) utilizou de um planejamento mistura Simplex-Lattice para ajudar a encontrar a melhor proporção granulométrica no desenvolvimento de rochas aglomeradas. Dois tipos de rochas foram produzidos, uma utilizando como material polimérico a resina epóxi e a outra a resina poliuretana vegetal a base de mamona (PUV) e como agregado natural foi utilizado resíduo de quartzito. De acordo com os autores a proporção granulométrica que apresentou os melhores resultados foi utilizando 66,66% de partículas grossas (2,38 a 2,00 mm), 16,67% de partículas médias (2,00 a 0,630 mm) e 16,67% de partículas finas (< 0,630 mm). As rochas aglomeradas produzidas com resina epóxi obtiveram valores de densidade aparente, absorção de água e resistência a flexão de $2,35 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$, $0,16 \pm 0,06\%$ e $27,96 \pm 1,86 \text{ MPa}$, respectivamente, enquanto para a resina PUV os valores foram $2,22 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$, $0,14 \pm 0,06\%$ e $10,77 \pm 0,64 \text{ MPa}$. Os autores ainda destacaram que as rochas aglomeradas produzidas tiveram resultados similares e até superiores quando comparadas com uma rocha natural quartzítica.

Apesar de vários trabalhos estarem investigando a produção de diferentes tipos de rochas aglomeradas, pouco tem se preocupado em avaliar a influências das condições operacionais de produção. Atualmente, as rochas aglomeradas tem sido desenvolvidas de maneira empírica. Lee et al. (2008) estudou a variação da pressão de compactação, do vácuo e da frequência de vibração na produção das rochas aglomeradas e verificou que o aumento da pressão, a diminuição do vácuo e o aumento da vibração resultaram em placas com menores absorção de água e com maiores densidades e resistência a compressão. Já Peng e Qin (2018) investigaram a influência do tempo de compactação e o tempo de cura nas variáveis respostas: absorção de água, densidade, resistência a flexão e resistência a compressão. Segundo os resultados dos autores o aumento do tempo de

compactação diminui a absorção de água e aumenta a densidade. O tempo de três minutos foi o que apresentou maior valor de resistência a flexão e a compressão. Quando se aumentou o tempo de cura, melhorou todas as respostas analisadas.

A compreensão da influência das condições operacionais na produção das rochas aglomeradas é fundamental para a otimização das suas propriedades físico-mecânicas, aumentando o seu valor agregado e gerando um produto de aceitação no mercado.

2. Objetivos

O objetivo desse trabalho foi utilizar o planejamento fatorial 3^k para avaliar a influência das condições operacionais, temperatura, pressão de compactação e tempo de compactação na produção de rochas aglomeradas, utilizando resíduos de quartzito e resina poliuretana vegetal.

3. Material e Métodos

Para produção das rochas aglomeradas, primeiramente foi coletado o resíduo de quartzito na empresa Petrus LTDA, localizada em Cachoeiro de Itapemirim/ES. Foram coletados o casqueiro, obtido do esquadrejamento dos blocos e um resíduo fino proveniente do corte dos blocos pelo tear multifio.

As rochas aglomeradas foram fabricadas contendo 1200g, sendo 90% em peso de agregado natural (1080g de resíduo de quartzito) e 10% de resina PUV (120g). A produção seguiu as proporções indicadas no trabalho de Agrizzi et al. (2022), com 66,66% de partículas grossas (2,38 a 2,00 mm), 16,67% de partículas médias (2,00 a 0,630 mm) e 16,67% de partículas finas (< 0,630 mm). As partículas grossas e médias foram obtidas a partir do casqueiro, que foi britado, moído e peneirado pela alcaçar as granulometrias desejadas. Já para as partículas finas utilizou-se o resíduo fino oriundo do tear multifio. Dessa forma, aproveitou-se resíduos provenientes de diferentes setores da indústria de mineração.

A mistura (resíduo mais resina) foi colocada em um molde e levada à uma prensa hidráulica com aquecedor acoplado, assim foi possível realizar o controle da variação da pressão de compactação (P) e da temperatura (T). Um cronômetro foi utilizado para medição do tempo de compactação (T_p). Após a prensagem, as rochas foram destinadas a uma estufa para realização da pós-cura da resina, ficando três dias com 60°C e um dia a 80°C. Cada rocha produzida possuía as dimensões de 200 x 200 mm e espessura de 15mm.

Foi utilizado um planejamento fatorial 3^k para avaliar a influência das condições operacionais: temperatura, pressão de compactação e tempo de compactação (Tabela 1), nas variáveis respostas: densidade aparente, absorção de água e resistência a flexão. Dessa forma, foram avaliados 3 fatores (3^3) resultando em 27 combinações experimentais.

Tabela 1. Planejamento fatorial 3³ utilizado para avaliar a influência das variáveis operacionais.

Combinação	T (°C)	P (ton)	Tp (h)	Combinação	T (°C)	P (ton)	Tp (h)
1	35	10	1	15	50	15	3
2	35	10	2	16	50	20	1
3	35	10	3	17	50	20	2
4	35	15	1	18	50	20	3
5	35	15	2	19	65	10	1
6	35	15	3	20	65	10	2
7	35	20	1	21	65	10	3
8	35	20	2	22	65	15	1
9	35	20	3	23	65	15	2
10	50	10	1	24	65	15	3
11	50	10	2	25	65	20	1
12	50	10	3	26	65	20	2
13	50	15	1	27	65	20	3
14	50	15	2				

A determinação da densidade aparente e da absorção de água seguiu-se a norma europeia EN 14617-1. Para se medir a massa seca (Msec) os corpos de prova foram secos em uma estufa a uma temperatura de 70°C durante 24h e pesados. Depois foram submersos em água durante 48h para obtenção da massa saturada (Msat) e da massa submersa (Msub), conforme apresentado pela Figura 1. A Densidade Aparente (ρ_a) e a Absorção de água (aa) foram calculadas por meio das Equações 1 e 2, respectivamente.



Figura 1. Pesagem das rochas aglomeradas: (a) massa saturada e (b) massa submersa.

$$\rho_a = \frac{M_{sec} \times \rho_{H_2O}}{(M_{sat} - M_{sub})} \quad (1)$$

$$aa = \frac{(M_{sat} - M_{sec})}{M_{sec}} \times 100 \quad (2)$$

Já a resistência à flexão foi determinada em uma prensa EMIC da linha DL, seguindo as condições da norma europeia EN 14617-2.

4. Resultados e Discussão

A Tabela 2 apresenta os resultados de densidade, absorção de água e resistência à flexão para cada combinação das condições operacionais avaliadas.

Tabela 2. Resultado do planejamento fatorial 3³.

	T (°C)	P (ton)	Tp (h)	Densidade (g/cm ³)	Abs. de água (%)	Resist. à Flexão (MPa)
1	35	10	1	2,04 ± 0,01	1,30 ± 0,12	17,30 ± 0,22
2	35	10	2	2,13 ± 0,01	0,38 ± 0,03	23,07 ± 0,59
3	35	10	3	2,13 ± 0,01	0,25 ± 0,01	24,85 ± 1,42
4	35	15	1	2,14 ± 0,02	0,25 ± 0,02	24,82 ± 2,01
5	35	15	2	2,21 ± 0,02	0,17 ± 0,02	28,21 ± 1,65
6	35	15	3	2,17 ± 0,01	0,27 ± 0,01	24,22 ± 1,71
7	35	20	1	2,24 ± 0,01	0,15 ± 0,01	21,43 ± 0,52
8	35	20	2	2,19 ± 0,01	0,27 ± 0,02	19,51 ± 0,67
9	35	20	3	2,27 ± 0,06	0,08 ± 0,01	23,73 ± 1,29
10	50	10	1	2,11 ± 0,03	0,44 ± 0,05	19,63 ± 4,06
11	50	10	2	2,22 ± 0,05	0,22 ± 0,03	19,37 ± 1,65
12	50	10	3	2,06 ± 0,02	0,52 ± 0,04	22,80 ± 2,35
13	50	15	1	2,22 ± 0,01	0,21 ± 0,02	25,42 ± 0,77
14	50	15	2	2,18 ± 0,03	0,40 ± 0,04	24,21 ± 1,67
15	50	15	3	2,24 ± 0,02	0,20 ± 0,02	20,71 ± 1,90
16	50	20	1	2,12 ± 0,04	0,48 ± 0,04	21,62 ± 1,23
17	50	20	2	2,19 ± 0,01	0,18 ± 0,02	29,43 ± 4,97
18	50	20	3	2,21 ± 0,02	0,23 ± 0,03	20,19 ± 1,49
19	65	10	1	2,11 ± 0,03	0,31 ± 0,02	19,88 ± 2,22
20	65	10	2	2,17 ± 0,01	0,34 ± 0,04	18,29 ± 0,01
21	65	10	3	2,20 ± 0,03	0,23 ± 0,03	25,60 ± 1,67
22	65	15	1	2,13 ± 0,03	0,34 ± 0,02	21,92 ± 0,90
23	65	15	2	2,19 ± 0,03	0,26 ± 0,02	16,37 ± 2,92
24	65	15	3	2,13 ± 0,01	0,20 ± 0,01	21,93 ± 0,39
25	65	20	1	2,24 ± 0,01	0,15 ± 0,01	15,36 ± 0,79
26	65	20	2	2,10 ± 0,03	0,56 ± 0,01	22,31 ± 0,88
27	65	20	3	2,22 ± 0,01	0,20 ± 0,02	26,64 ± 1,14

Chiodi Filho e Rodrigues (2009) sugerem alguns valores de parâmetros tecnológicos para rochas naturais silicáticas e silicosas utilizadas em revestimento. Segundo os autores, para que as rochas naturais possam ser aplicadas em baixo, médio e alto tráfego elas devem apresentar absorção de água $\leq 0,4\%$ e resistência à flexão maior ou igual a 10,34 MPa. Dentre as 27 combinações das variáveis operacionais investigadas, destaca-se a combinação 9 (35°C, 20 ton e 3h). Essa combinação foi a que apresentou a maior densidade ($2,27 \pm 0,06$ g/cm³) e a menor absorção de água ($0,08 \pm 0,01\%$), além de apresentação uma resistência a flexão ($23,73 \pm 1,29$ MPa), satisfazendo os parâmetros sugeridos por Chiodi Filho e Rodrigues (2009). A maior resistência à flexão foi encontrada na combinação 17, onde a rocha aglomerada apresentou um valor de 29,43 MPa.

Agrizzi et al. (2022) produziram rochas aglomeradas utilizando resíduo de quartzito e resina PUV nas condições operacionais de 60°C de temperatura, 10 ton de pressão e 40 minutos de compactação. Os autores encontraram valores de $2,22 \pm 0,04$ g/cm³, $0,14 \pm 0,06\%$ e $10,77 \pm 0,64$ MPa, para densidade, absorção de água e resistência à flexão, respectivamente. A combinação 9 apresenta valores superiores do que os apresentados por Agrizzi et al. (2022).

A Figura 2 apresenta os gráficos padronizados de Pareto para avaliar a influência das variáveis operacionais e suas interações sobre cada uma das respostas analisadas, para um nível de significância de 5%. Esse gráfico permite identificar os fatores e interações, linear (L) e quadrático (Q), mais importantes no processo em análise.

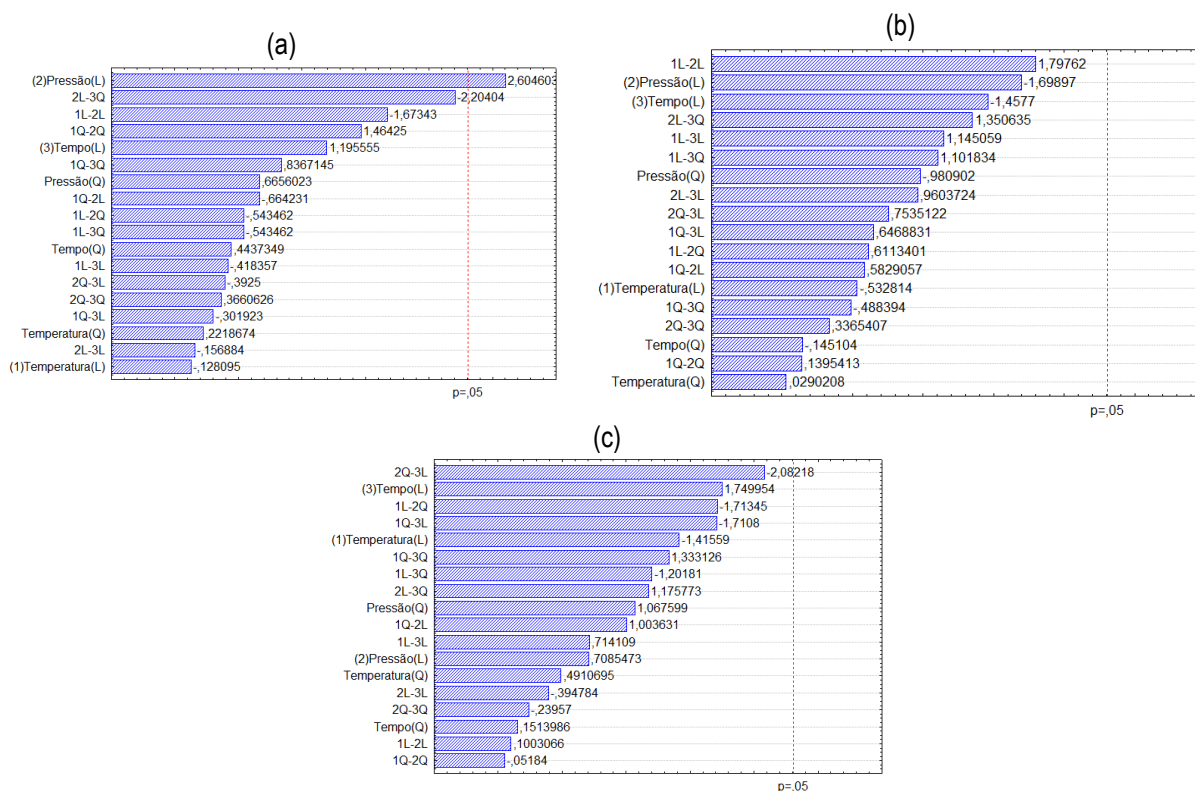


Figura 2. Gráficos de Pareto: (a) densidade, (b) absorção de água e (c) resistência à flexão.

Nota-se pela Figura 2 que para um nível de significância de 5%, a única variável operacional que foi significativa foi a pressão linear para a resposta Densidade. Tanto a absorção de água quanto a resistência a flexão, nenhum das variáveis operacionais apresentaram influência significativa na resposta. Entretanto, a interação entre Pressão Linear x Tempo Quadrático (2L-3Q) na Figura 2a (densidade) e a interação Pressão Quadrático x Tempo Linear (2Q-3L) na Figura 2c (resistência à flexão) apesar de não terem ultrapassado a linha de referência ($p=0,05$), estão próximas do ponto do corte, e podem apresentar influências consideráveis das respostas.

Nos trabalhos de Lee et al. (2008) e Peng e Quin (2018), os autores destacam respectivamente que foi observado influência das variáveis pressão e tempo de compactação nas propriedades físico-mecânicas das rochas aglomeradas produzidas. Acredita-se que, talvez a faixa de valores utilizados para avaliar o efeito da temperatura, pressão e tempo não sejam suficientemente grandes para observar uma variação significativas nas respostas analisadas. Repetições de experimentos e uma análise mais minuciosa sobre cada uma dessas variáveis operacionais devem ser feitas para se obter resultados mais precisos.

5. Conclusão

Foi utilizado um planejamento fatorial 3k para realizar uma análise da influência das variáveis operacionais temperatura, pressão e tempo de compactação das propriedades físico-mecânicas das rochas aglomeradas, produzidas com resíduo de quartzito e resina poliuretana vegetal. Verificou-se que a condição operacional com 35°C de temperatura, 20 tons de pressão durante o tempo de 3h produziu a rochas aglomerada com maior densidade ($2,27 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$), menor absorção de água ($0,08 \pm 0,01\%$) e valor aceitável de resistência a flexão

(23,73±1,29 MPa). Esses valores são superiores quando comparados com rochas aglomeradas semelhantes encontradas na literatura.

Verificou-se pelo gráfico de Pareto que a pressão apresentou foi a única variável operacional que influência significativa, somente na variável resposta densidade. Destaca-se que mais análises devem ser realizadas para se obter respostas mais conclusivas em relação a influência das variáveis operacionais nas propriedades físico e mecânicas das rochas aglomeradas.

6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida (processo n. [306600/2023-4](#)), à Fapes (processo nº 84376732) pelo apoio financeiro, a minha supervisora Mônica Castoldi Borlini Gadioli, aos pesquisadores Alan Dutra Pedruzzi e Mariane Costalonga de Aguiar pela colaboração no trabalho e a empresa PETTRUS LTDA.

7. Referências Bibliográficas

AGRIZZI, C.P. CARVALHO, E.A.S.; GADIOLI, M.C.B.; BARRETO, G.N.S.; DE AZEVEDO, A.R.G.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C.M.F. Comparison between synthetic and biodegradable polymer matrices on the development of quartzite waste-based artificial stone. **Sustainability**, v. 14, 2022.

CHIODI FILHO, C.; RODRIGUES, E. P. **Guia de aplicação de rochas em revestimentos**. ABIROCHAS, São Paulo, SP. 2009. 118p.

EN 14617-1. Piedra aglomerada. Métodos de ensayo. **Parte 1: Determinación de la densidad aparente y la absorción de agua**, 2013.

EN 14617-2. Piedra aglomerada. Métodos de ensayo. **Parte 2: Determinación de la resistencia a flexión**, 2008.

GADIOLI, M.C.B.; AGRIZZI, C.P.; AGUIAR, M.C.; LIMA, R.M.; PEDRUZZI, A.D.; RIBEIRO, C.E.G. Evaluation of the contents of ornamentals stones wastes and vegetable polyurethane resin in the production of engineered stones. **Journal of Building Engineering**, v. 78, 2023.

GOMES, M.F.P.M.; CARVALHO, E.A.S.; BARRETO, G.N.S.; RODRIGUEZ, R.J.S.; MONTEIRO, S.N.; VIEIRA, C.M.F. Development of sustainable artificial stone using granite waste and biodegradable polyurethane from castor oil. **Sustainability**, v. 14, 2022.

GOMES, M.F.P.M.; CARVALHO, E.A.S.; SOBRINHO, L.N.; MONTEIRO, S.N.; RODRIGUEZ, R.J.S.; VIEIRA, C.M.F. Physical and mechanical properties of artificial stone produced with granite waste and vegetable polyurethane. **Minerals, Metals and Materials Series**, p. 23-29, 2019.

LEE, M.Y.; CHANG, C.H.; LIN, J.D.; SHAN, M.Y.; LEE, J.C. Artificial stone slab production using waste glass, stone fragments and vacuum vibratory compaction. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, p. 583-587, 2008.

PENG, L.; QIN, S. Mechanical behaviour and microstructure of an artificial stone slab prepared using a SiO₂ waste crucible and quartz sand. **Construction and Building Materials**, v. 171, p. 273-280, 2018.

REVUELTA, Manuel Bustillo. **Construction Materials: Geology, Production and Applications**. 1^a ed. Springer, Switzerland. 2021. 602p.

Lixiviação atmosférica de minério laterítico empregando ácido sulfúrico para a extração de níquel e cobalto

Atmospheric leaching of laterite ore employing sulfuric acid to extract nickel and cobalt

Samuel Cursino Faria

Bolsista PCI, Técnico em Química.

Marisa Nascimento

Supervisora, Eng. Química, D. Sc.

Resumo

O presente trabalho estuda a viabilidade de uma rota de lixiviação atmosférica sulfúrica para o minério laterítico limonítico da jazida de Jacaré. Foi possível alcançar resultados de extração de 85,3% e 16,1% para o níquel e cobalto, além de 54,5% e 100% de extração para o ferro e magnésio, resultando em um licor com alto grau de impurezas.

Palavras-chave: níquel; cobalto; minério limonítico; lixiviação atmosférica.

Abstract

The present work aims to study the viability of an atmospheric sulfuric route for the limonitic laterite ore. It was possible to achieve extractions of 85.3% and 16.1% for nickel and cobalt, in addition to 54.5% and 100% extraction of iron and magnesium, resulting in impure leachace solution.

Keywords: nickel, cobalt; limonitic ore; atmospheric leaching.

1. Introdução

A exaustão dos depósitos de minério que contém metais estratégicos, como o níquel e cobalto, e devido à demanda crescente desses, fez-se necessário estudos para a extração desses metais a partir de minérios que os contenham em baixo teor (SADAT, et al., 2016). É um exemplo dessa classe de minério a laterita limonítica, a qual contém majoritariamente goethita associada ao níquel e cobalto (GLEESON et al., 2003; GOLIGHTLY, 1981). Métodos hidrometalúrgicos utilizando ácido sulfúrico reportaram que é possível extrair níquel e cobalto da laterita (PURWANTO, et al., 2003). Alguns desses métodos são HPAL (*high pressure acid leaching*) e AL (*atmospheric (acid) leaching*) (MCDONALD, et al., 2008). AL necessita de temperaturas menores do que HPAL, além de poder ser realizada em frascos abertos, sendo um processo menos custoso. Contudo, AL apresenta dois principais problemas: a cinética de extração e a impureza do licor (WILLIS, 2007).

2. Objetivos

Avaliar a viabilidade da lixiviação atmosférica com ácido sulfúrico da laterita limonítica na extração de níquel e cobalto, visando minimizar a extração de ferro e magnésio.

3. Material e Métodos

O minério da jazida de Jacaré previamente quarteado foi digerido por via úmida, e os elementos Ni, Co, Fe e Mg foram analisados por espectroscopia de absorção atômica (AAS).

Para a lixiviação atmosférica foi utilizado um reator de vidro com tampa de quatro entradas. Adicionou-se cerca de 100 g do minério ao reator, e então foi adicionada água destilada variando entre 445 e 478 mL. O reator foi levado a uma chapa de aquecimento, e a temperatura foi controlada com o auxílio de um termopar, variando em cada experimento entre 60 e 90°C. A agitação foi mantida em 500 rpm para todos os ensaios. Quando o reator alcançou a temperatura desejada, fez-se a adição, lentamente, do ácido sulfúrico P.A. 98%, variando o volume entre 22 e 55 mL. Cada ensaio foi realizado em duplicata.

O tempo de duração da lixiviação variou entre 4 e 8 horas, e após a lixiviação, o licor foi filtrado a vácuo em um Kitassato e funil de Buchner, e foram executadas lavagens no resíduo para extrair a maior parte do licor retido. As concentrações de Ni, Co, Fe e Mg nos licores e águas de lavagem foram determinadas pela técnica de AAS.

4. Resultados e Discussão

Primeiramente, fez-se a caracterização dos metais de interesse para esse estudo presentes no minério.

Tabela 1. Caracterização do minério.

Teor (%)			
Ni	Co	Fe	Mg
1,2	0,27	56,9	0,19

Níquel e cobalto se apresentam em baixas concentrações, diferentemente do ferro, dificultando a formação de um licor puro sem a presença de ferro. No total, foram realizadas 8 lixiviações em duplicata, seguindo os seguintes parâmetros:

Tabela 2. Parâmetros de lixiviação.

Teste	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Razão ácido/minério (g/g)
1	60	4	0,4
2	90	4	1,0
3	60	4	1,0
4	90	4	0,4
5	60	8	1,0
6	90	8	0,4
7	60	8	0,4
8	90	8	1,0

Das condições apresentadas, o teste com maior extração, para todos os elementos, foi o número 8.

Tabela 3. Resultados da AAS.

Teste	Concentração (g/L)				Recuperação (%)			
	Ni	Co	Fe	Mg	Ni	Co	Fe	Mg
1	0,23	0,01	4,7	0,03	8,8	2,3	3,6	5,8
2	1,8	0,08	45,8	0,31	61,8	11,5	32,8	68,1
3	0,62	0,03	12,8	0,05	21,1	4,3	8,9	10,4
4	1,2	0,05	23,6	0,10	39,8	7,0	16,2	19,6
5	1,1	0,05	24,8	0,09	36,6	7,0	15,9	17,3
6	0,52	0,04	16,2	0,11	18,4	7,0	12,4	25,0
7	0,17	0,02	6,1	0,04	5,8	2,9	4,5	9,3
8	2,3	0,10	69,1	0,42	85,3	16,1	54,5	100

Pode-se observar que, aumentando a extração de níquel e cobalto, a extração de ferro aumenta. Isso, pois o níquel e cobalto se encontram majoritariamente associados à goethita, um mineral de ferro. Sendo assim, faz-se necessária a análise de outro parâmetro: a seletividade. Considerando que o objetivo é o máximo de níquel e cobalto para um mínimo de ferro e magnésio, pode-se montar uma equação para seletividade tal que:

$$S = (C_{Ni} + C_{Co}) * 100 / (C_{Fe} + C_{Mg}) \quad (1)$$

Dessa forma, os testes mais seletivos foram os 1, 4 e 3 como mostrado na tabela:

Tabela 4. Seletividade dos ensaios

Teste	Seletividade (%)
1	5,3
2	4,0
3	5,1
4	5,3
5	4,8
6	3,5
7	3,1
8	3,4

5. Conclusão

Foi possível atingir 85,3% de extração de níquel, e somente 16,1% de cobalto, sendo essas as maiores extrações de ambos, em condições de 90°C, 8 horas e razão ácido/minério 1:1. Todavia, a extração de ferro e magnésio foram muito altas (54,5% e 100% respectivamente), mostrando que as condições não foram seletivas. Ao analisar a seletividade dos ensaios, vê-se que o máximo atingido foi 5,3% em dois testes diferentes. As condições foram de 60 e 90°C, razão ácido minério de 2:5 e 1:1, e 4 horas para ambos. Ou seja, o parâmetro que mais afeta a seletividade é o tempo de residência do ácido no minério, que quando diminuído aumenta a seletividade, contudo, diminui a extração.

6. Agradecimentos

Agradeço ao MCTI e ao CNPq pela bolsa e pela oportunidade.

7. Referências Bibliográficas

COTO, Orquidea et al. Cobalt and nickel recoveries from laterite tailings by organic and inorganic bio-acids. **Hydrometallurgy**, v. 94, n. 1-4, p. 18-22, 2008.

HOSSEINI NASAB, Marzieh; NOAPARAST, Mohammad; ABDOLLAHI, Hadi. Dissolution optimization and kinetics of nickel and cobalt from iron-rich laterite ore, using sulfuric acid at atmospheric pressure. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 52, n. 4, p. 283-298, 2020.

LIU, Kui; CHEN, Qiyuan; HU, Huiping. Comparative leaching of minerals by sulphuric acid in a Chinese ferruginous nickel laterite ore. **Hydrometallurgy**, v. 98, n. 3-4, p. 281-286, 2009.

PURWANTO, Hadi et al. Recovery of nickel from selectively reduced laterite ore by sulphuric acid leaching. **ISIJ international**, v. 43, n. 2, p. 181-186, 2003.

STOPIĆ, Srećko; FRIEDRICH, Bernd; FUCHS, Reinhard. Sulphuric acid leaching of the Serbian nickel lateritic ore. **Erzmetall**, v. 56, p. 198-203, 2003.

THUBAKGALE, C. K.; MBAYA, R. K. K.; KABONGO, K. A study of atmospheric acid leaching of a South African nickel laterite. **Minerals Engineering**, v. 54, p. 79-81, 2013.

Operações de desaguamento na indústria mineral

Dewatering operations in the mineral industry

Suellen Cristina da Silva Marques dos Santos

Bolsista PCI, Eng. de Materiais, M.Sc.

Sílvia Cristina Alves França

Supervisora, Eng. Química, D. Sc.

Resumo

Polpas de rejeitos minerais apresentam, em geral, distribuição granulométrica com partículas ultrafinas que tendem a dificultar as operações de desaguamento, demandando, conseqüentemente, por maior dosagem de reagentes coagulantes e floculantes. No presente trabalho são comparados o uso de dois polímeros floculantes, um comercial Magnafloc® 1011 e o outro a mucilagem da palma forrageira (*Opuntia ficus-indica* L.), um polímero natural. O ensaio de agregação foi realizado com dosagem de 120 g/t para ambos os polímeros. A filtração ocorreu em um equipamento de bancada Filtratest® (Bokela), sob queda de pressão $\Delta p = 1$ bar, para as amostras floculadas e sem uso de reagente, para efeito comparativo. Foi observado melhor desempenho para o Magnafloc, constatando menor turbidez, maior velocidade de sedimentação e taxa unitária de filtração (TUF). Porém, para ambos os polímeros estudados verificou-se elevado teor de umidade da torta, acima de 40%, o que dificultará a disposição direta do rejeito em pilhas.

Palavras-chave: filtração; polímeros floculantes; palma forrageira (*Opuntia ficus-indica* L.); rejeito de fosfato.

Abstract

Mineral tailings pulps containing particle size distribution with ultrafine particles tend to make dewatering operations more difficult, consequently requiring a higher dosage of coagulating and flocculant reagents. In the present work, the use of two flocculant polymers will be compared, one commercial Magnafloc® 1011 and the other using forage cactus mucilage (*Opuntia ficus-indica* L.), a natural polymer. The aggregation test was carried out at a dosage of 120 g/t for both polymers. Filtration tests took place on a Filtratest® bench equipment (Bokela), under $\Delta p = 1$ bar for flocculated and unflocculated (no reagents used) samples for comparative purposes. Better performance was observed for the pulp treated with Magnafloc polymer, which presented lower turbidity, higher sedimentation speed and unit filtration rate (TUF). However, for both polymers studied, there was a high moisture content in the cake, above 40%, making the direct dry disposal of tailings unfeasible.

Keywords: filtration; Flocculating polymers; forage cactus (*Opuntia ficus-indica* L.), phosphate tailings.

1. Introdução

O desenvolvimento de novas tecnologias e o estudo mais detalhado sobre as variáveis de processo envolvidas nas operações de desaguamento vem se tornando cada vez mais relevantes no setor mineral. Após rompimentos de barragens no Brasil, fez-se necessário analisar de modo mais criterioso o processo produtivo e as tecnologias utilizadas na disposição dos rejeitos por mineradoras que visam melhorias dos pontos de vista técnico, sustentável e socialmente responsável. Embora ainda exista a disposição de rejeitos em barragens, uma alternativa a este método é a disposição a seco (INSTITUTO MINERE, 2019).

A etapa de agregação de partículas é fundamental para a melhoria da eficiência das operações de desaguamento como a filtração, esta etapa é comumente descrita pelos mecanismos de coagulação e floculação. Sendo assim, a agregação tem um papel importante na operação de filtração, influenciando nos parâmetros que a descrevem, como pode ser observado na Equação 1 (FRANÇA et al., 2018).

$$\frac{dt}{dV} = \frac{\mu_f}{A(\Delta P)} \left[\frac{\langle \alpha \rangle V D_f C}{A} + R_m \right] \quad (1)$$

onde t é tempo de filtração, V é o volume de filtrado, A é área de filtração, ΔP é queda de pressão no filtro, $\langle \alpha \rangle$ é a resistividade média da torta, C é a concentração de sólidos na polpa que alimenta o filtro e R_m é a resistência do meio filtrante.

Os estudos sobre coagulantes/floculantes naturais vêm se tornando cada vez mais promissores, devido a características como biodegradabilidade, abundância e inocuidade. Diferentes formas de obtenção destes polímeros vêm sendo estudadas, sejam por meio de microrganismos, plantas e animais, com o objetivo de correlacionar a eficiência na separação sólido-líquido, com redução de impacto ambiental e menor custo. Alguns trabalhos vêm sendo desenvolvidos com o uso da palma forrageira (*Opuntia ficus-indica* L.), um tipo de cacto oriundo do México, o qual foi trazido ao Brasil por portugueses no período da colonização (ABRAJAN, 2008; FARIAS, 2016). No Brasil, a Paraíba é um dos maiores produtores de palma forrageira, registrando no último Censo Agropecuário de 2017 uma produção de 356.350 toneladas de palma, ficando atrás apenas de Pernambuco (468.826 toneladas) e Bahia (1.303.149 toneladas), tornando-se um recurso indispensável na região Nordeste onde se tem períodos de secas prolongadas, local também onde se concentram pequenos produtores de minerais industriais, cujo processo de beneficiamento demanda grandes volumes de água (AUNIÃO, 2022).

No presente trabalho serão apresentados os resultados acerca da influência de agentes floculantes nas operações de espessamento e filtração, para amostras de rejeito da deslamagem de minério de fosfato, levando em consideração as variáveis envolvidas nas operações de separação sólido-líquido com base na equação de taxa unitária de filtração (TUF), com foco na disposição mais segura de rejeitos, além de possibilidade do reuso de água de processo.

2. Objetivos

Avaliar as variáveis envolvidas nas operações de separação sólido-líquido, com base em equações matemáticas que descrevem os processos, além de estudar os efeitos do uso de um polímero floculante comercial e outro natural, e a influência distribuição granulométrica da polpa.

3. Material e Métodos

3.1. Materiais

- Polpa de rejeito da deslamagem de processo de beneficiamento de rocha fosfática, com 6,9% de sólidos;
- Polímero floculante Magnafloc® 1011 (poliacrilamida);
- Biopolímero (mucilagem da palma forrageira);

3.2. Métodos

Higienização e extração da mucilagem da palma forrageira

As amostras de raquete de palma foram coletadas em Campina Grande – PB, durante uma visita ao Instituto Nacional do Semiárido – INSA. Estas foram então higienizadas por meio de escovação, para retirada de espinhos, e imersas em solução de hipoclorito de sódio 1% (m/v) por 10 minutos, finalizando com lavagem em água corrente (ABRAJÁN, 2008; CONTRERAS-PADILLA et al., 2015, 2016). Feita a higienização, as raquetes de palma foram cortadas em cubos de 2x2 cm, para aumentar a eficiência de extração da mucilagem; a extração foi realizada por meio de imersão em água destilada, por um período de 24 horas, na proporção mássica de 1:3 (biomassa/água), à temperatura ambiente. Posteriormente a solução foi filtrada em funil de Buchner, com o auxílio de uma bomba de vácuo; o filtrado foi pesado com a finalidade de se obter o rendimento da mucilagem extraída.



Figura 1. a) cladódio de palma; b) cladódio em cubos imersos em água destilada; c) obtenção da mucilagem por filtragem; d) acondicionamento da mucilagem em frascos de amostras

Ensaio de floculação em *Jartest* e sedimentação

Os ensaios de agregação foram realizados em *Jartes* utilizando-se o polímero Magnafloc® 1011e a mucilagem da palma, com dosagem de 120 g/t. Estes ensaios ocorreram da seguinte forma: adicionou-se a solução

polimérica à polpa, sob agitação de 300 rpm ao longo de 1 minuto, e posteriormente a rotação foi reduzida para 150 rpm, até completar 3 minutos de ensaio.

Para a sedimentação foi utilizado um espessador de pasta formado por dois tubos de acrílico ($H = 0,5$ m e $D_{in} = 8,4$ cm), acoplados por flange, com oitos pontos de amostragem distribuídos uniformemente ao longo do tubo, e um cone com angulação de 45° , para facilitar a remoção do material. Este foi utilizado para espessar as amostras floculadas com o Magnafloc® 1011 e com a mucilagem de palma; cada polpa floculada foi mantida em repouso por uma hora, após este intervalo de tempo as polpas espessadas foram amostradas para ensaios de filtragem e caracterização reológica; já para o sobrenadante foram retiradas alíquotas de 80 mL, para medição de turbidez e condutividade elétrica.

Ensaio de filtragem em *Filtratest*

Em um equipamento *Filtratest*® Bokela foram feitos os ensaios de filtragem à pressão aproximada de 1 bar. Levando em consideração o baixo teor de sólidos da polpa, estipulou-se a quantidade de 80 mL de amostra de polpa espessada, e um tempo total de filtragem de 120 s. Após a filtragem, o teor de umidade da torta formada foi determinado por secagem em estufa a 100°C .

4. Resultados e Discussão

Nesta sessão serão apresentados e discutidos os resultados referentes ao rejeito da deslamagem (ultrafino) de fosfato sem reagente (branco), rejeito fino de fosfato floculado com Magnafloc® 1011 (Rej.Ultrafino_Mag120g/t) e rejeito fino de fosfato floculado com mucilagem de palma (Rej.Ultrafino_Palma120g/t). Com base em estudos prévios utilizando também dosagens de 60 e 80 g/t, no presente trabalho serão apresentados os resultados referentes às amostras floculadas com dosagem de 120 g/t, por apresentar maior potencialidade para a aplicação da mucilagem de palma. É importante salientar que para a metodologia utilizada neste trabalho, para a extração da mucilagem foi possível obter um rendimento de 58% em massa.

Distribuição granulométrica do rejeito

Por meio da caracterização granulométrica da polpa de rejeito da deslamagem, mais de 90% das partículas têm granulometria abaixo de $37\ \mu\text{m}$ (400 *mesh*), como apresentado na Figura 2.

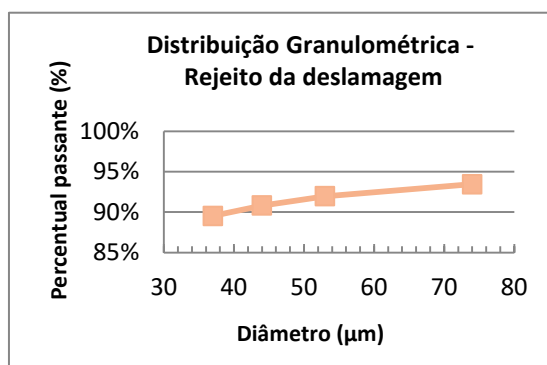


Figura 2. Curva de distribuição granulométrica do rejeito da deslamagem de minério de fosfato.

Para a fração granulométrica abaixo de 37 μm (400 *mesh*), a distribuição de tamanho de partículas foi determinada pela técnica de difração a laser, no equipamento Mastersizer 2000, Malvern e apresentou os seguintes diâmetros equivalentes: $D(0,1)=1,31 \mu\text{m}$, $D(0,5)=6,71 \mu\text{m}$ e $D(0,9)=29,23 \mu\text{m}$.

A distribuição granulométrica é um dos fatores de maior influência para a determinação da eficiência e custo dos processos de separação sólido-líquido. A presença de partículas finas ou ultrafinas dificulta a separação sólido-líquido devido a área superficial específica. Em caso de polpas minerais como a estudada, onde se tem $D(0,5)$ abaixo de 10 μm , o processo de separação sólido-líquido sofre grande influência do efeito de dispersão das partículas, devido ao movimento browniano, e conseqüentemente dificultando a sedimentação destas partículas em suspensão. Grande quantidade de partículas finas e ultrafinas também afetará o processo de filtração, tendendo a reduzir as taxas de filtração e promovendo um acúmulo de umidade indesejada nas tortas formadas. Sendo assim, torna-se necessário um pré-tratamento do material por meio do uso de coagulantes e floculantes (FRANÇA et al., 2018).

Ensaio de floculação em *Jartest* e espessamento da polpa

Para os ensaios de agregação foram coletadas alíquotas de 2L de rejeito da deslamagem, em duplicata para cada polímero floculante, com teor de sólidos de 6,9%, e em pH natural da polpa em torno de 8,0. Neste ensaio utilizou-se como polímeros floculantes Magnafloc® 1011 e mucilagem de palma com dosagem de 120 g/t, além do ensaio do rejeito sem a presença de reagentes. Posterior à floculação, realizou-se o espessamento das amostras, deixando-as em repouso por 60 minutos.

A velocidade de sedimentação se mostrou mais acentuada para a amostra contendo Magnafloc® 1011 (6,0 cm/min) frente aos ensaios com a mucilagem da palma (1,8 cm/min) e com a polpa natural (0,49 cm/min). O uso do floculante comercial Magnafloc® 1011 implicou em um aumento de 12 vezes a velocidade, frente ao ensaio sem floculante; já a mucilagem de palma promoveu um aumento de 4 vezes. Porém, como apresentado na Figura 3, o rejeito estudado possui 90% de partículas sólidas ultrafinas em sua composição, ou seja, trazendo maior dificuldade para promover a separação sólido-líquido, como pode ser observada na Figura 4 a presença de partículas em suspensão no sobrenadante nas três condições operacionais avaliadas, e para o material espessado, verificou-se teores de sólidos equivalentes a 13,4, 18,9 e 35,6% para as amostras sem reagente, a contendo mucilagem de palma e a contendo Magnafloc1011, respectivamente.

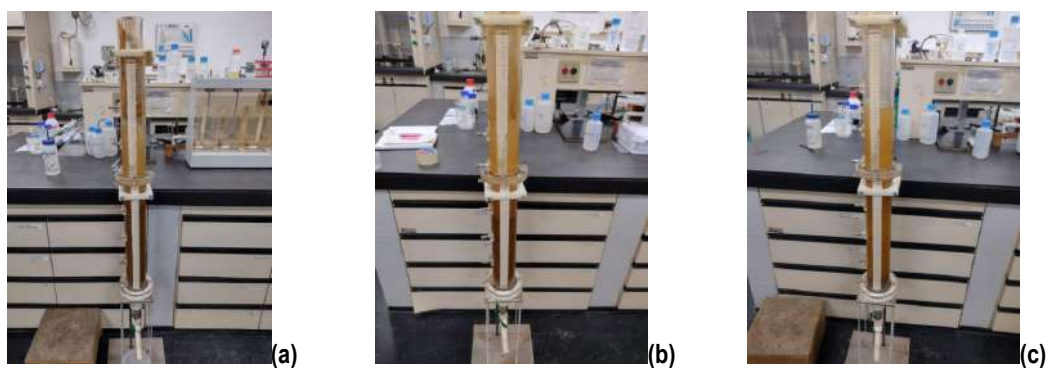


Figura 3. Rejeito de deslamagem após 1h de sedimentação: a) polpa natural $C_{su}=13,4\%$; b) polpa floculada com mucilagem da palma $C_{su}=18,9\%$; c) polpa floculada com Magnafloc 1011 $C_{su}=35,6\%$.

A polpa estudada apresenta pH em torno de 8,0, e segundo Otálora et al. (2022), no estudo da floculação com a mucilagem de palma para tratamento de água de esgoto, foi observada maior eficiência de remoção de turbidez para $pH=13$. Este fato sugere a necessidade de uma investigação de floculação em diferentes condições de pH, com a finalidade de constatar a melhor interação entre mucilagem e partículas sólidas.

Com base na Tabela 1, é possível destacar alguns pontos, como o aumento da condutividade do sobrenadante após a floculação com a mucilagem. Segundo Santos et al (2023), a mucilagem da palma contém em sua composição sais de cálcio e ferro, indicando a possibilidade da dissociação dos mesmos no sobrenadante. Além disso, observa-se uma redução significativa da turbidez em 65,6% e 40,3% com o uso do Magnafloc1011 e a mucilagem da palma, respectivamente.

Tabela 1. Valores de teor de sólidos, turbidez e condutividade dos sobrenadantes referentes as três amostras analisadas.

Amostra	% sólidos (espessado)	Turbidez sobrenadante (NTU)	pH (sobrenadante)	Condutividade sobrenadante ($\mu S/cm$)
Polpa natural (branco)	13,40	160,67	7,95	860
Rej.Ultrafino_Mag120g/t	35,60	55,23	7,70	816,9
Rej.Ultrafino_Palm120g/t	18,90	95,9	7,66	931,1

O potencial uso da mucilagem da palma como floculante pode estar associado à ação da pectina (ácido poligalacturônico) que, a partir de sua estrutura (Figura 4a), favorece interações químicas durante o processo de floculação, além de possuir uma cadeia aniônica, levando à formação de ligações com os cátions presentes no efluente industrial, ocasionando a remoção dos mesmos (THEODORO et al., 2015; YIN, 2010). Com o auxílio da caracterização por infravermelho (Figura 4b) analisada em uma faixa de comprimento de onda entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, foi possível identificar algumas bandas características da mucilagem de palma, associadas à presença de pectina, como o grupamento O-H, assim como as ligações N-H e C=O associadas ao Magnafloc1011, uma poliacrilamida (SANTOS et al, 2023).

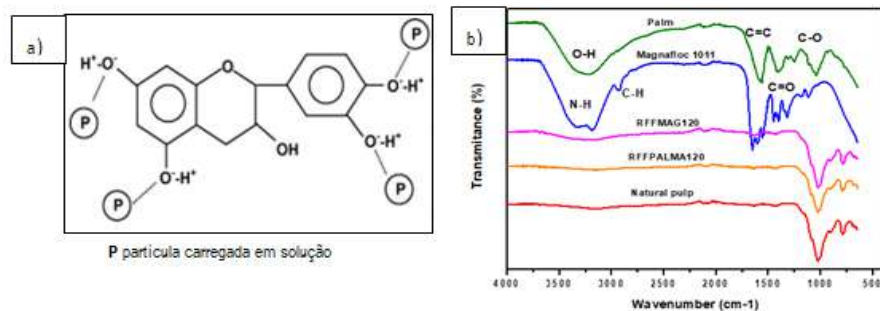


Figura 4. a) Representação esquemática da estrutura básica da pectina em solução aquosa e possíveis interações moleculares (Adaptado YIN, 2010); b) espectros de infravermelho para as amostras de mucilagem da palma, magnafloc1011, rejeitos floculados e polpa natural

Ensaio de filtragem em *Filtratest*

As alíquotas em triplicata de 80 mL coletadas do material espessado foram submetidas à filtragem no equipamento *Filtratest*@Bokela, considerando um tempo total de filtragem de 120 s para estudos iniciais, e posteriormente estudar a influência da variação do tempo de filtragem. Foram medidas a turbidez e a condutividade do filtrado, além de teor de umidade da torta e calculada a taxa unitária de filtragem (TUF) (Tabela 2).

Na Tabela 2 é possível observar que apesar do elevado teor de umidade, o filtrado para todas as amostras apresentaram potencial para reuso, com redução de turbidez em 83% e 49% para as amostras contendo Magnafloc® 1011 e palma respectivamente.

Como evidenciado na Figura 2, a polpa é composta por mais de 90% de partículas abaixo de 37 µm (400 mesh), podendo gerar um aumento na resistência do meio filtrante, já que a presença de partículas finas pode ocasionar a colmatação do tecido.

Tabela 2. Valores de teor de sólidos, turbidez e condutividade dos filtrados referentes às três amostras analisadas.

Amostra	Turbidez do filtrado (NTU)	Condutividade (µS/cm)	Teor de umidade da torta (%)	TUF (t/m ² /h)	Rm (kg/m ²)
Polpa natural (branco)	95,67	815,63	63,33	0,20	4,38E+11
Rej.Ultrafino_Mag120g/t	16,40	800,65	49,26	0,63	4,43E+9
Rej.Ultrafino_Palm120g/t	49,17	849,4	43,15	0,14	1,75E+11

Na Figura 5 é possível visualizar que não houve formação de torta para as amostras sem floculante e a floculada com a mucilagem, além de aparente colmatação do meio filtrante, indicando que a eficiência de agregação foi muito baixa. Apenas para a amostra contendo Magnafloc® 1011 houve formação de torta, mas como evidenciado anteriormente, o seu elevado teor de umidade indica aprisionamento de água na estrutura dos flocos.

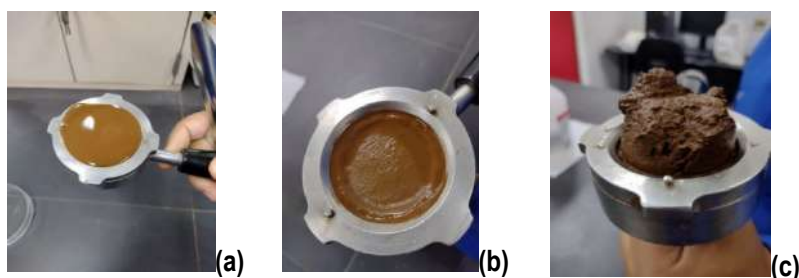


Figura 5. Rejeito de deslamagem após filtragem: a) polpa natural; b) polpa floculada com mucilagem da palma; c) polpa floculada com Magnafloc 1011.

5. Conclusão

Evidentemente a filtrabilidade do rejeito está associada às suas características de distribuição granulométrica, uma vez que a presença de partículas finas e ultrafinas tende a colmatar o meio filtrante. Ainda que o polímero comercial tenha apresentado maior redução de turbidez, velocidade de sedimentação e taxa unitária de filtragem (TUF) frente ao uso do polímero natural, o primeiro também apresentou elevado teor de umidade, acima de 40%, ou seja, indicando o aprisionamento de moléculas de água na estrutura dos flocos formados, e assim inviabilizando a disposição direta do rejeito. Além disso, a mucilagem mostrou a potencialidade de sua aplicação para o tratamento de rejeitos minerais por apresentar uma redução em 40% de turbidez do sobrenadante após espessamento, e uma redução em torno de 50% de turbidez do filtrado. Futuramente serão avaliados outros tipos de polímeros naturais, além de caracterizações da mucilagem da palma para investigar com maior detalhamento da interação química entre os polímeros naturais e diferentes tipos de rejeitos minerais.

6. Agradecimentos

Agradeço ao MCTI pela concessão da bolsa por meio do programa PCI/CETEM/MCTI; à supervisora Sílvia França e ao auxílio dos bolsistas Beatriz Teixeira e Neanderson Galvão, assim como ao CETEM pela infraestrutura. “Ao Instituto Nacional do Semiárido (INSA) pela parceria no projeto Diagnóstico sobre tecnologias de reuso de água na mineração” e ao MCTI, pelo apoio financeiro a este projeto.

7. Referências Bibliográficas

CONTRERAS-PADILLA, M. et al. **Characterization of crystalline structures in *Opuntia ficus-indica***. Journal of Biological Physics, v. 41, n. 1, p. 99-112, 2015.

FRANÇA, S.C.A.; MASSARANI, G. **Separação sólido-líquido**. In: **Tratamento de minérios**. 6.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018. Cap.14, p.597-647.

SANTOS, S.C.S.M; FRANÇA, S.C.A.; GALVÃO, N.; BATISTA, B.T. **Estudo sobre impacto do uso de diferentes polímeros floculantes nas variáveis de processo do desaguamento**. 22º Simpósio de Mineração. v. 22. n. 22 (2023).

THEODORO, J.D.P.; LENZ, G.F.; ZARA, R.F.; BERGAMASCO, R. **Coagulants and natural polymers: perspectives for the treatment of water**. Plastic and Polymer Technology, n. 3, v. 2, p. 55-62, 2013.

YIN, C. **Emerging usage of plant based coagulants for water and wastewater treatment**. Process Biochemistry, v. 45, 2010.

Monitoramento longitudinal da contaminação de peixes por mercúrio e avaliação de riscos à saúde humana por ingestão de pescado contaminado

Longitudinal monitoring of mercury contamination of fish and human health risks assessment from ingestion of contaminated fish

Thainá de Lima Farinchon

Bolsista PCI, Bióloga

Zuleica Carmen Castilhos

Supervisora, Bioquímica, D.Sc.

Resumo

Este trabalho apresenta os resultados relacionados à identificação taxonômica e molecular de peixes coletados no Rio Branco-RR, utilizando um protocolo propositivo e em melhoria contínua. O protocolo foi proposto a partir de revisão bibliográfica. As análises de identificação molecular realizadas por sequenciamento de DNA confirmaram as identificações taxonômicas iniciais. Os peixes carnívoros na sua maioria e os peixes não carnívoros apresentaram concentrações abaixo do limite máximo permitido para comercialização (1,0 mg/kg e 0,5 mg/kg, respectivamente). Entretanto, estas concentrações de HgT em peixes pode representar risco à saúde da população ribeirinha amazônica pelas altas taxas de consumo de pescado. A avaliação de risco à saúde humana será realizada em trabalho futuro, após incremento de amostragem de peixes no Rio Branco para abordagem longitudinal. Importante ressaltar que os peixes coletados neste estudo são os primeiros peixes amazônicos a compor o maior banco de dados de identificação molecular da América do Sul.

Palavras-chave: peixes, mercúrio, identificação molecular, amostragem, protocolo.

Abstract

This work presents the results related to the taxonomic and molecular identification of fish collected in the Rio Branco-RR, using a proactive and continuously improving protocol. The protocol was proposed based on a literature review. Molecular identification analyses carried out by DNA sequencing confirmed the initial taxonomic identifications. Carnivorous fish, for the most part, and non-carnivorous fish showed concentrations below the maximum allowed limit for commercialization (1.0 mg/kg and 0.5 mg/kg, respectively). However, these concentrations of total mercury (HgT) in fish may pose a risk to the health of the Amazonian riverside population due to high fish consumption rates. The assessment of human health risk will be conducted in future work after increasing the fish sampling in the Rio Branco for a longitudinal approach. It is important to emphasize that the fish collected in this study are the first Amazonian fish to contribute to the largest molecular identification database in South America.

Keywords: fish, mercury, molecular identification, sampling, protocol.

1. Introdução

O mercúrio é um poluente global. É transportado a longas distâncias na atmosfera, podendo impactar áreas distantes do local de emissão. A mineração artesanal e de pequena escala (MAPE) de ouro mundial é uma importante fonte de Hg para a atmosfera, sendo responsável por 37%-40% das emissões de mercúrio em escala global (AMAP/UNEP, 2013).

Em ambiente aquático, o Hg pode ser biotransformado em metilmercúrio (MeHg). Este possui a capacidade de bioacumular e de biomagnificar na cadeia trófica aquática, atingindo as mais altas concentrações nos mais elevados níveis tróficos, como por exemplo, em peixes carnívoro-piscívoros (DRISCOLL et al., 2013). A ingestão de peixes contaminados é a principal, senão única, via de exposição humana ao MeHg, uma conhecida neurotoxina em adultos e com ação teratogênica neurotóxica em fetos humanos (HARADA, 1978; CLARKSON, 1991).

A população residente nas proximidades de garimpos de ouro na região amazônica convive direta e cotidianamente com os impactos desta atividade, incluindo a contaminação por mercúrio, em todo o sistema ecológico. A contaminação dos peixes por metilmercúrio é uma das piores consequências, uma vez que o consumo de pescado é a principal fonte de proteína para as populações.

O Brasil é signatário da Convenção de Minamata que visa reduzir as emissões e liberações de mercúrio com a finalidade de proteger a saúde humana e o meio ambiente. O monitoramento longitudinal de mercúrio em peixes se tornou de grande importância uma vez que permite acompanhar as tendências da contaminação na Amazônia, conferindo se os objetivos da convenção estão sendo alcançados.

Uma das principais formas de acompanhar a variação dos níveis de mercúrio em determinada região, ao longo do tempo, é pelo monitoramento de seus teores em peixes. Estes estudos têm atraído bastante atenção da comunidade científica nas últimas décadas. Sabe-se que os teores de mercúrio variam linearmente com o tempo de exposição dos peixes (bioacumulação) e com o hábito alimentar das espécies (biomagnificação). Por isto, a necessidade de registrar os dados sobre tamanho e peso dos indivíduos coletados e da identificação taxonômica inequívoca, o que tem sido mais recentemente realizada pela identificação molecular através do sequenciamento de DNA de peixes.

Entretanto, alguns autores têm alertado para a carência, em artigos sobre o tema e até em bancos de dados, de importantes informações para a interpretação de teores de mercúrio em peixes. Incluem-se os padrões espaciais e temporais, tamanho e nome científico das espécies, esforço de pesca, entre outros (MOULTON et al, 2002; SÁ e CASTILHOS, 2022). Ainda, há grande dificuldade em estabelecer padronização de coleta sistemática de peixes por conta de diversos fatores (distância dos centros urbanos, alojamentos precários, difícil acesso e deslocamento, dificuldades de acesso a sistemas hidrográficos, circunstâncias do tempo no momento da coleta, etc.) (LOEBMANN et al, 2005; LIMA et al, 2011), que restringem a amostragem. A utilização de diversas metodologias de amostragem dificulta a comparação entre os resultados dos estudos (PAVIONE et al, 2019), bem como os estudos longitudinais. Por isto é fundamental buscar um protocolo que contemple todas as

informações necessárias para a melhor avaliação longitudinal da contaminação por mercúrio em peixes, visando revelar as tendências ao longo do tempo em um determinado espaço. E adequar o protocolo à realidade da imensa biodiversidade da região Amazônica. A partir dos resultados desta avaliação da contaminação de peixes por mercúrio é possível associar os riscos à saúde humana (USEPA, 1989; CASTILHOS et al., 2005).

2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo apresentar um estudo piloto para a avaliação da contaminação por mercúrio em peixes da Amazônia, utilizando um protocolo propositivo; e os resultados relacionados à identificação taxonômica e molecular dos peixes.

3. Material e Métodos

3.1. Revisão bibliográfica

A revisão bibliográfica buscou informações sobre os parâmetros necessários para elaboração de um protocolo de amostragem e sobre a avaliação de risco de saúde humana (MATA et al, 2019; USEPA, 1989; CASTILHOS, et al, 2005).

3.2. Coleta de peixes

Em fevereiro de 2023, em parceria com o ICMBio de Boa Vista-RR, foram coletados 22 peixes no alto e no baixo Rio Branco, em Boa Vista-RR e em Caracaraí-RR, respectivamente. Estes foram medidos, pesados e fotografados.

Os peixes foram identificados em nível de espécie (Dr. Sylvio Romério Briglia Ferreira, ICMBio RR) e nível trófico (FROESER et al, 2005). Amostras de tecido muscular foram retiradas e congeladas e posteriormente encaminhados para o Laboratório de Especificação de Mercúrio Ambiental – LEMA/CETEM para análise de mercúrio.

3.3. Análise de mercúrio

A quantificação de mercúrio total das amostras de tecido muscular dos peixes foi realizada no LEMA. A técnica utilizada foi espectrometria de absorção atômica acoplada a forno de grafite (AAS GF), sem a utilização de pré-tratamentos. O limite de detecção de 0,0005mg/Kg, e o limite de quantificação é 0,009mg/kg do método. Foram realizadas análises em triplicata de cada amostra e a cada 30 amostras analisadas foi analisado material de referência certificado (MRC) como medida de controle da qualidade dos resultados.

3.4. Identificação molecular

As análises de identificação molecular foram realizadas pelo Centro Nacional de Identificação Molecular de Pescado – CENIMP/UFRJ. O DNA genômico foi extraído utilizando cerca de 10mg de músculo previamente conservado em álcool 96%. A PCR (reação em cadeia da polimerase) foi feita para amplificar fragmentos de genes dos DNA extraídos, para que pudessem ser sequenciados e assim identificados. Os produtos da PCR

foram purificados e sequenciados. As sequências de DNA foram editadas e depois comparadas com a base de dados GenBank utilizando uma pesquisa Blast no software Geneious. A reconstrução filogenética foi realizada usando a máxima verossimilhança, conforme implementado no pacote IQ-Tree (MINH et al., 2020), com o modelo de substituição de dois parâmetros de Kimura (K2P) (KIMURA, 1980) definido a priori como o modelo mais usado e bem estabelecido para análise forense de produtos de frutos do mar (DELPIANI et al., 2020).

4. Resultados

Os peixes foram identificados taxonomicamente em uma primeira fase pelo ICMBio-RR, em: *Pseudoplatystoma tigrinum* (N=1), *Leporinus agassizii* (N=2), *Brycon falcatus* (N:4), *Hypophthalmus marginatus* (N=3), *Pirirampus pirinampu* (N=4), *Calophysus cf. macropterus* (N=3), *Pygocentrus nattereri* (N=3), *Piaractus brachypomus* (N=2). Ao término das identificações moleculares foram feitas comparações com o banco internacional – National Library of Medicine - Nucleotide BLAST. Os resultados apresentaram mais de 95% de compatibilidade quando comparados, confirmando o que foi identificado inicialmente. Este material está depositado no CENIMP/UFRJ.

Os teores de mercúrio total (HgT) em tecido muscular de peixes encontram-se na Tabela 1

Tabela 1. Nome científico, hábito alimentar (HA) e teores de mercúrio total (mg/kg; peso úmido) em tecido muscular de peixes.

Nome Científico	HA	HgT (mg/kg)	Nome Científico	HA	HgT (mg/kg)
<i>Brycon cf falcatus</i>	NC	<LD	<i>Piaractus brachypomus</i>	NC	<LD
<i>Brycon cf falcatus</i>	NC	0,074	<i>Piaractus brachypomus</i>	NC	<LD
<i>Brycon falcatus</i>	NC	0,094	<i>Pirirampus pirinampu</i>	C	0,963
<i>Brycon falcatus</i>	NC	0,105	<i>Pirirampus pirinampu</i>	C	2,836
<i>Calophysus cf. macropterus</i>	C	1,013	<i>Pirirampus pirinampu</i>	C	2,508
<i>Calophysus cf. macropterus</i>	C	0,821	<i>Pirirampus pirinampu</i>	C	0,789
<i>Calophysus cf. macropterus</i>	C	1,062	<i>Pseudoplatystoma tigrinum</i>	NC	0,134
<i>Hypophthalmus marginatus</i>	C	0,606	<i>Pygocentrus nattereri</i>	NC	0,262

<i>Hypophthalmus marginatus</i>	C	0,507	<i>Pygocentrus nattereri</i>	NC	0,433
<i>Hypophthalmus marginatus</i>	C	0,602	<i>Pygocentrus nattereri</i>	NC	0,44
<i>Leporinus agassizii</i>	NC	0,051			
<i>Leporinus agassizii</i>	NC	0,081			

C=Carnívoro; NC=Não carnívoro

Os resultados mostraram que os peixes carnívoros na sua maioria apresentaram concentrações dentro do máximo recomendado (1,0 mg/kg), apenas dois peixes da espécie *Pinirampus pirinampu* apresentaram níveis de HgT acima do recomendado pela Legislação Resolução – RDC N°42, de 29 de agosto de 2013. Os peixes não carnívoros apresentaram concentrações abaixo do máximo recomendado (0,5 mg/kg) pela Legislação Resolução – RDC N°42, de 29 de agosto de 2013.

Sá & Castilhos, 2022 organizaram dados primários de teores de mercúrio em pescado, gerados no LEMA de 2000 a 2021, visando informações sobre: o projeto de pesquisa, responsável pela coleta, data de coleta dos espécimes (dia/mês e ano), ambiente de coleta (sub-bacia de nível 4, sub-bacias e bacias hidrográficas; coordenadas geográficas), o nome popular e científico dos peixes, o profissional responsável pela identificação taxonômica, o hábito alimentar da espécie, o tamanho e peso dos peixes e o teor de mercúrio total em peso úmido, ou em peso seco e umidade. Foram observadas lacunas importantes nestas informações básicas, que se repetiram em uma série de artigos científicos publicados. Estas lacunas poderão ser superadas com a elaboração de um protocolo orientador de amostragem de pescado para quantificação de mercúrio e avaliação de risco à saúde humana e risco ecológico.

5. Conclusão

O protocolo de coleta utilizado no estudo piloto mostrou-se útil e está em contínua melhoria. Os teores de mercúrio nos peixes coletados no Rio Branco estão dentro dos limites da legislação. Entretanto, é preciso considerar que a população amazônica consome pescado em altas taxas, o que pode resultar em riscos à saúde humana. Estudos futuros irão abordar este tema, bem como incrementar a amostragem de peixes da bacia hidrográfica do Rio Branco. Importante ressaltar que os peixes coletados neste estudo são os primeiros peixes amazônicos a compor o maior banco de dados de identificação molecular da América do Sul.

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, ao Dr. Romério Briglia (ICMBio-RR), ao Prof. Dr. Antônio Solé (coordenador do CENIMP) e a todas e todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

7. Referências Bibliográficas

AMAP/UNEP. Technical Background Report for the Global Mercury Assessment 2013. Oslo: Arctic Monitoring and Assessment Programme / Geneva: UNEP Chemicals Branch, 2013.

BRASIL. Resolução RDC Nº 42 de 29 de agosto de 2013. Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. Brasília, DF. Diário Oficial da União Nº168, 2013.

CASTILHOS, Z.C.; CASTRO, A.M.; RAMOS, A.S.; LIMA, C.A.; RODRIGUES, A.P.C. Avaliação de risco à saúde humana: conceitos e metodologia. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. (Série Estudos e Documentos, 65).

CLARKSON, T. Methylmercury. *Toxicological Sciences*, v. 16 (1), p. 20-21, 1991.

DRISCOLL, T.C.; MASON, R.P.; CHANG, H.M.; JACOB, D.J.; PIRRONE, N. Mercury as a Global Pollutant: Sources, Pathways, and Effects. *Environmental Science & Technology*, 2013.

EPA, U.S.E.P.A. Guidelines for Ecological Risk Assessment. *Federal Register*, v. 63, n. April, p. 26846-26924, 1998.

FROESE, R. & PAULY, D. (eds.) 2005. FishBase, World Wide Web electronic publication. Disponível em <http://www.fishbase.org>, version (11/2005). Consulta em outubro de 2023.

GUIMARÃES, K.L.A.; ROSSO, J.J.; SOUZA, M.F.B.; ASTARLOA J.M.D.; RODRIGUES, L.R.R.; Taxonomia integrativa revela distribuição disjunta e primeiro registro de *Hoplias misionera* (Characiformes: Erythrinidae) na bacia do rio Amazonas: considerações morfológicas, código de barras de DNA e citogenéticas. *Neotrop ictiol* [Internet]. 2021;19(2):e200110. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1982-0224-2020-0110>.

HARADA, M. Congenital Minamata disease: intrauterine methylmercury poisoning. *Teratology*, v. 18, p. 285-288, 1978.

JUNQUEIRA, Nara Tadini, Luiz Fernando Magnago, and Paulo Santos Pompeu. Assessing fish sampling effort in studies of Brazilian streams. *Scientometrics* 123 (2020): 841-860.

KIMURA M. A simple method for estimating evolutionary rates of base substitutions through comparative studies of nucleotide sequences. *J Mol Evol*. 1980 Dec;16(2):111-20. doi: 10.1007/BF01731581. PMID: 7463489.

LIMA, F.C.T. de, & CAIRES, R.A. (2011). Peixes da Estação Ecológica Serra Geral do Tocantins, bacias dos Rios Tocantins e São Francisco, com observações sobre as implicações biogeográficas das "águas emendadas" dos Rios Sapão e Galheiros. *Biota Neotropica*, 11(1), 231-250. <https://doi.org/10.1590/S1676-06032011000100024>.

LOEBMANN, D., & VIEIRA, J.P. (2005). Distribuição espacial e abundância das assembléias de peixes no Parque Nacional da Lagoa do Peixe, Rio Grande do Sul, Brasil. *Revista Brasileira De Zoologia*, 22(3), 667-675. <https://doi.org/10.1590/S0101-81752005000300023>.

MATA, P.P; COSTA K.G; PERÔNICO, C; MCMASTER, M.E; PARROTT, J.L; HEWITT, L.M; MUNKITTRICK, K.R; BARRETO F.C.C; BASILO, T.H, GOMES, M.P; REIS. F. R.W; FURLEY, T.H. Development of environmental effects monitoring protocol in Brazil: a fish guide study of three river estuaries. *Environ Monit Assess*. 2019 Oct 19;191(11):658. doi: 10.1007/s10661-019-7860-y. PMID: 31630267.

MINH, Q.B.; SCHMIDT, A.H.; CHERNOMOR, O.; SCHREMPF, D.; WOODHAMS, M.D.; HAESELER, A.V.; LANFEAR, R.; IQ-TREE 2: New Models and Efficient Methods for Phylogenetic Inference in the Genomic Era, *Molecular Biology and Evolution*, Volume 37, Issue 5, May 2020, Pages 1530-1534, <https://doi.org/10.1093/molbev/msaa015>.

SÁ, M.R.; CASTILHOS, Z.C.; DOMINGOS, L.M.B. Avaliação Espaço-Temporal de Teores de Mercúrio em Peixes da Amazônia (2000-2022) XXX Jornada de Iniciação Científica e VI Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação CETEM RJ 2022.

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

Estudos de flotação aniônica direta de rejeito de minério de ferro para produção de areia

Studies on anionic flotation direct of iron ore tailings for sand production

Thais Oliveira de Siqueira
Bolsista PCI, Eng. Química, B. Sc.

Elves Matiolo
Supervisor, Eng. Minas, D. Sc.

Resumo

O presente trabalho apresenta os resultados de ensaios de flotação aniônica direta de ferro com amostra de rejeito proveniente de um separador magnético de uma mina no Quadrilátero Ferrífero para a produção de areia. A partir de uma amostra com 6% de Fe e 93% de SiO₂, a flotação aniônica de minério de ferro mostrou-se eficiente em remover o contaminante da fração afundada atingindo teores de Fe abaixo de 2%. O coletor utilizado foi o ácido graxo saponificado variando as dosagens entre 60 g/t e 414g/t. O melhor teste foi alcançado com a dosagem de 242 g/t, atingindo uma recuperação mássica de 74,3%, recuperação metalúrgica de SiO₂ de 80,4% e o teor de SiO₂ de 97,3%; além de obter o menor teor de Fe na fração afundada (1,2%) que poderá ser utilizada como areia na construção civil.

Palavras-chave: flotação; areia; rejeito; minério de ferro.

Abstract

This paper presents the results of direct anionic iron flotation tests on a tailings sample from a magnetic separator at a mine in the Iron Quadrangle for the production of sand. Starting with a sample containing 6% Fe and 93% SiO₂, the anionic flotation of iron ore proved to be efficient in removing the contaminant from the sinking fraction, achieving Fe contents below 2%. The collector used was saponified fatty acid, with dosages varying between 60g/t and 414g/t. The best test was achieved with a dosage of 242 g/t, achieving a mass recovery of 74.3%, metallurgical recovery of SiO₂ of 80.4% and SiO₂ content of 97.3%; in addition to obtaining the lowest Fe content in the sunk fraction (1.2%) which could be used as sand in construction.

Keywords: flotation; sand; tailings; iron ore.

1. Introdução

A areia desempenha um papel fundamental na construção civil, sendo um dos principais agregados na produção de concretos, argamassas, bases de pavimento e asfaltos. No cenário nacional, a principal fonte de areia natural é majoritariamente oriunda da extração de leitos de rios, enquanto um pequeno percentual é proveniente de várzeas e mantos de decomposição de rochas. O processo de obtenção desse agregado consiste no processamento de lavra, como o desmonte hidráulico e a dragagem (SEBRAE, 2010). De acordo com a Agência Nacional de Mineração (2017), foram produzidas aproximadamente 312 milhões de toneladas de areia destinadas ao setor de construção civil em 2016.

Ao mesmo tempo em que cresce a demanda por esse agregado, o processamento mineral gera um alto volume de resíduos que impactam o meio ambiente. Assim, surge a necessidade de minimizar tais problemáticas. Dessa forma, a flotação de rejeitos oriundos do beneficiamento de minério de ferro se apresenta como uma alternativa promissora porque além de possibilitar uma destinação mais adequada aos rejeitos e evitar o acúmulo de material metálico em barragens, pode reduzir a quantidade de areia a ser extraída do meio ambiente e proporcionar um ganho econômico para a empresa mineradora a partir da comercialização de um subproduto arenoso destinado à construção civil. (PEDROSO, 2020).

A flotação é uma das principais tecnologias aplicadas nas etapas de concentração de minerais. O processo de flotação fundamenta-se em diferenças nas propriedades superficiais dos minerais, sendo a hidrofobicidade a propriedade física diferenciadora que permite a separação e a concentração dos minerais de interesse (AGUIAR, 2017).

Em geral, existem duas rotas diferentes de flotação para o minério de ferro: a flotação catiônica reversa e a flotação aniônica direta. A primeira tecnologia é comumente aplicada a minerais com alto teor de ferro e possui maior seletividade, além de usar a amina como coletor (Costa, 2009). Na flotação aniônica direta, o coletor utilizado é um ácido graxo e é direcionada a minérios de baixo teor de ferro ou para recuperação do metal em rejeitos (LOPES, 2009).

2. Objetivos

O objetivo geral foi avaliar determinar a faixa de dosagem ideal de coletor necessária à remoção dos minerais portadores de ferro contido em amostras de rejeito de um separador magnético

Os objetivos específicos são:

- Realizar a caracterização física e química da amostra de minério;
- Avaliar a influência da dosagem do coletor sobre desempenho metalúrgico dos ensaios de flotação em termos de teor e recuperação de Fe e SiO₂.

3. Materiais e Métodos

3.1. Preparação da amostra

O rejeito de minério de ferro foi recebido pelo corpo técnico do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) com uma massa aproximada de duas toneladas base seca. Após o recebimento das amostras, foram realizadas as etapas de homogeneização, pilha cônica e, por fim, a pilha alongada para a retirada de amostras representativas de 2 kg para serem empregadas na operação unitária de flotação, conforme pode ser observado na Figura 1.



Figura 1. Etapa de homogeneização da amostra, execução da pilha cônica e alongada para caracterização.

3.2. Caracterização

A distribuição de tamanho de partículas para caracterizar a amostra foi realizada através do peneiramento a úmido, utilizando peneiras laboratoriais circulares (8") das marcas Bertel e Granutest. Utilizou-se a série Tyler com as seguintes peneiras: 150, 106, 74, 53 e 38 μm . As massas obtidas em cada fração foram secas em estufa a 100°C, pesadas e quarteadas, obtendo-se alíquotas para análise química. As análises químicas das amostras cabeça e dos fluxos resultantes dos ensaios de flotação foram caracterizados através da técnica de Fluorescência de Raios X (FRX) em laboratório contratado. As substâncias químicas analisadas foram: Fe, SiO₂, Al₂O₃, Mn, P, CaO, MgO, TiO₂ e PPC.

3.3. Reagentes

Os reagentes utilizados nos ensaios de flotação foram: coletor Lioflot 502A após saponificação com concentração de 4% e solução de 20 % de NaOH para saponificação do ácido graxo.

3.4. Ensaios de flotação

Os ensaios de flotação em escala de bancada foram realizados em uma célula mecânica convencional da marca DENVER, modelo D12, equipada com inversor de frequência, conforme ilustrado na Figura 2. Para cada ensaio utilizou-se aproximadamente 2 kg de amostra de minério de ferro em uma cuba de volume igual a 3L. Previamente à flotação, foi adicionado o coletor, que foi condicionado por cinco minutos em pH natural de 8,0 a

9,1. A porcentagem de sólidos no condicionamento foi de 60%. Após o condicionamento, a polpa foi diluída para uma porcentagem de sólidos de aproximadamente 47% a fim de alimentar a etapa *rougher* da flotação. Por fim, os produtos gerados por cada ensaio de flotação, o concentrado *rougher* e o rejeito *rougher*, foram filtrados, secos, pesados e enviados para análise química pela técnica de FRX.



Figura 2. Máquina de flotação mecânica Denver, modelo D12 do CETEM utilizada nos ensaios de flotação em escala de bancada.

4. Resultados e Discussão

4.1. Análises físicas e químicas

A amostra de minério de ferro foi caracterizada quanto a sua composição química pela técnica de FRX e quanto aos parâmetros físicos, como densidade e distribuição granulométrica, que foram determinados, respectivamente, através da picnometria de gás hélio e por peneiramento a úmido. O valor da densidade obtido pela picnometria foi de 2,8 g/cm³. De acordo com a distribuição granulométrica, o P₈₀ da amostra cabeça é de aproximadamente 121 µm e 14% do material apresenta granulometria inferior a 38 µm.

A caracterização química indicou que os principais componentes contidos nesta amostra de rejeito de minério de ferro são: SiO₂ (93%), que é o óxido mais abundante nesta amostra; o Fe (6,2%), que é o principal elemento contaminante, e por último, o Al₂O₃ com teor de aproximadamente 1%.

4.2. Ensaio de flotação

Foram realizados ensaios de flotação em bancada do rejeito de minério de ferro a fim de avaliar a melhor dosagem do coletor para um circuito *rougher*. A Tabela 1 apresenta os resultados de recuperação em massa e os teores e recuperação de Fe, SiO₂ e Al₂O₃ para o concentrado final. O teor de SiO₂ no concentrado variou de 94,1% a 98,3% para recuperações de SiO₂ variando entre 53,3% a 99%. O Fe, que é o principal contaminante

para esse processo, apresentou teor médio de 2,4% com recuperação metalúrgica de 34,1%. Já o Al_2O_3 , outra impureza dessa amostra, não apresentou variação significativa quanto ao teor, no qual o valor médio foi de 0,5%, além de recuperação metalúrgica de aproximadamente 47%, em média.

Tabela 1. Resumo dos ensaios de flotação em bancada com configuração *rougher*.

Teste	Coletor: Lioflot 502 ^a g/t	Rec Mas. (%)	Teor (%)			Rec. Met. (%)		
			Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃
1	150,9	90,7	2,8	98,2	0,6	42,6	96	58,1
2	80,4	94,7	4,5	94,4	0,6	73,6	97,2	66
3	100,7	95,1	4,5	94,6	0,7	72,9	97,8	70,5
4	120,8	92,4	3,4	96,2	0,5	55,3	96,4	60
5	60,6	97,3	5	94,2	0,8	83,3	99	78,5
6	200,2	80,1	1,6	94,7	0,6	20,2	87,7	43,9
7	252,9	69	1,2	98,3	0,5	13,7	74,9	34,2
8	311,5	62,9	1,7	94,1	0,6	16,4	68,2	38,4
9	353,4	58,2	1,4	95,7	0,6	13,3	63,7	31
10	414,4	49	1,5	98,2	0,5	11,8	53,3	25,6
11	120,4	85	2,1	96,3	0,5	29,6	91,3	48,7
12	150,1	84	2	96,2	0,5	27,7	90,2	45,4
13	180,6	77	1,5	97,3	0,5	19,5	83,2	40,1
14	211,8	72,6	1,3	97,5	0,3	16	78,5	28,7
15	241,9	74,3	1,2	96,8	0,5	15,4	80,4	38

O último teste de flotação foi o ensaio que apresentou o menor valor de teor de contaminante ferro (1,2%) no concentrado *rougher* com uma dosagem intermediária de coletor (242 g/t). Nessa condição, obteve-se uma recuperação mássica de 74,3%, além de altos valores de teor (96,8%) e recuperação metalúrgica de SiO₂ (80,4%).

A Figura 3 representa o efeito da dosagem dos reagentes sobre o teor de Fe no afundado. De acordo com o gráfico abaixo, observou-se que em todos os ensaios realizados com uma dosagem de coletor acima de 121 g/t obtiveram resultados conforme a especificação requerida de teor de Fe, menor que 3% no concentrado final. No entanto, verificou-se que a faixa entre 180 g/t e 253 g/t aparenta ser o intervalo ótimo de dosagem de coletor, tendo em vista que é possível obter valores de teor de contaminante (Fe) abaixo de 2%, menores que a especificação.

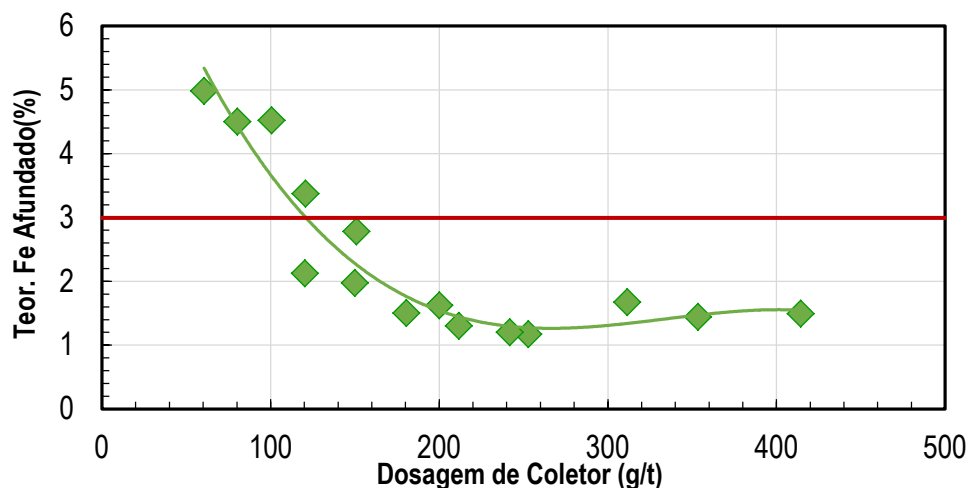


Figura 3. Efeito da dosagem de coletor sobre o teor de Fe no afundado.

5. Conclusão

Foi avaliado o efeito da variação da dosagem de coletor cujo intervalo foi de 61 g/t a 414 g/t sobre a eficiência de remoção de Fe em uma amostra de rejeito da separação magnética de um circuito de beneficiamento de minério de ferro. Segundo os balanços de massa, o teor de Fe no afundado apresentou valor entre 1,2 a 5%, enquanto o teor de SiO₂ nesta mesma fração variou de 94,1% a 98,3% com recuperação metalúrgica entre 53,3 e 99%.

O teste que apresentou o menor teor de Fe no concentrado final com valor de 1,2% foi obtido com dosagem de coletor de 242 g/t, teor de SiO₂ de 98,3% com recuperação metalúrgica de 80,4%, além de recuperação mássica de 74,3%. Dessa forma, o concentrado gerado pode ser utilizado como areia, já que atinge o requisito referente ao teor de sílica especificado pela ABNT NBR 7214 (acima de 95%), a qual discorre que tal material é destinado à execução do ensaio de determinação da resistência a compressão do cimento Portland.

De acordo com os testes de flotação aniônica em escala de bancada, os resultados demonstraram a possibilidade de obter concentrados que atendam às especificações requeridas de teor de ferro abaixo de 3% a fim de produzir areia destinada à construção civil.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CETEM/MCTI pela estrutura e suporte para a execução deste estudo. Ao CNPq pelo suporte para execução deste estudo e pela bolsa concedida.

7. Referências Bibliográficas

AGUIAR, M.A.M. **Seletividade na Flotação Catiônica de Minério de Ferro**. In: XXVII ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 2017, Belém, PA. p.1-8 CHAVES, A.P.; FILHO, L.S.L.; BRAGA, P.F.A. Flotação. In: LUZ, Adão; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7214**: Areia normal para ensaio de cimento - Especificação. Rio de Janeiro, 2015. Acesso em: 11 out. 2023.

BRASIL. Agência Nacional de Mineração. **Sumário Mineral** / Coordenação Geral Marina Marques Dalla Costa, Karina Andrade Medeiros e Thiers Muniz Lima. Brasília: ANM, 2019. 13 201 p.: il.; 29 cm. Disponível em: <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serieestatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumariomineral_2017>. Acesso em: 27 set. 2023.

Costa, J.L. Seletividade na flotação de minérios ferríferos dolomíticos. Ouro Preto: Escola de Minas da UFOP – Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas -136p., 2009.

LOPES, G.M. Flotação direta de minério de ferro. 2009. 176 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral - PPGEM. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. 2009.

PEDROSO, Daniela Evaniki. **Aproveitamento do rejeito de minério de ferro em compósitos para construção civil**. 2020. 115 f. Tese (Doutorado na área de concentração de Construção Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2020. Disponível em: < <https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/4941/2/rejeitominerioconstruacaocivil.pdf>. Acesso em: 04 out. 2023

SEBRAE. **A exploração e comércio de areia**. 2010. p. 1-42. Disponível em: <https://bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/ARQUIVOS_CHRONUS/IDEIAS_DE_NEGOCIO/PDFS/187.pdf> Acesso em: 29 set. 2023.

Influência da porcentagem de sólidos na concentração por flotação de lamas de minério de ferro

Influence of the percentage of solids on the flotation concentration of iron ore sludge

Thalia Lopes de Sousa
Bolsista PCI, Eng. de Minas

Elves Matiolo
Supervisor, Engenheiro de Minas, D. Sc.

Resumo

A presença de partículas minerais finas no processo de flotação de minério é um desafio recorrente na indústria mineral. Essas partículas finas podem prejudicar a eficiência da flotação, impactando a recuperação de minerais de interesse. Para mitigar esse problema, a etapa de deslamagem é frequentemente empregada anterior a etapa de flotação para remoção desta fração. Esta pesquisa se concentra na influência da porcentagem de sólidos no condicionamento e na flotação de lamas de minério de ferro, a partir de uma amostra com teor de Fe em torno de 45,8%, 17% de SiO₂ e 6,5% de Al₂O₃. Foram testadas as porcentagens de sólidos de 5, 7, 10, 20 e 29%. Os melhores resultados foram observados com 10% de sólidos, atingindo um teor de ferro de 54,1% e uma recuperação metalúrgica de Fe de 67,2%, teor de SiO₂ de 7,5% e teor de Al₂O₃ de 5,3%.

Palavras-chave: flotação; lamas de ferro; porcentagem de sólidos; deslamagem; minério de ferro.

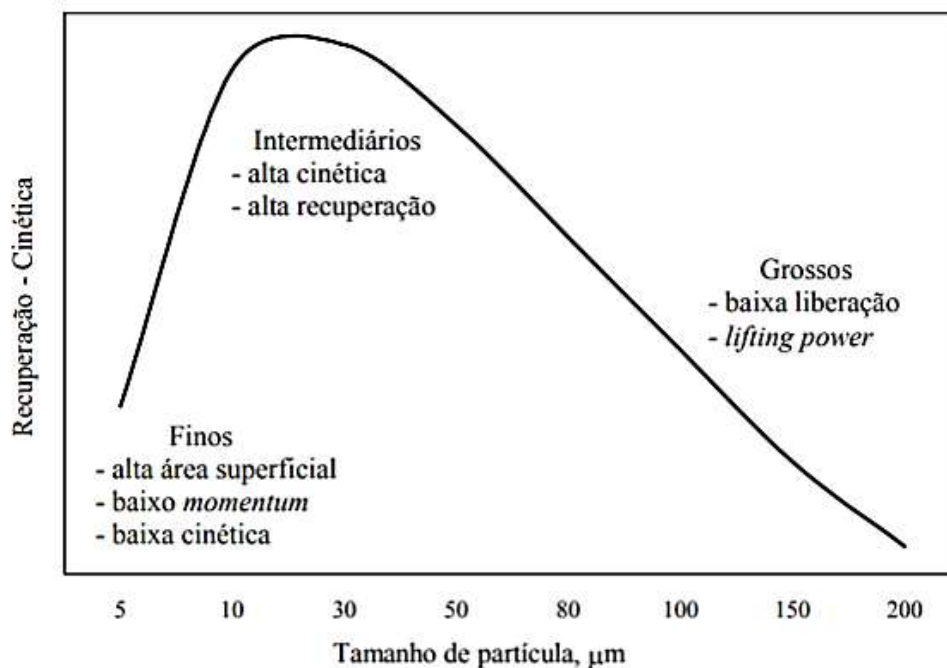
Abstract

The presence of fine mineral particles in the ore flotation process is a recurring challenge in the mineral industry. These fine particles can impair flotation efficiency, impacting the recovery of minerals of interest. To mitigate this problem, the desliming step is often used prior to the flotation step to remove this fraction. This research focuses on the influence of the percentage of solids on the conditioning and concentration by flotation of iron ore sludge with Fe content around 45.8%, 17% SiO₂ and 6.5% Al₂O₃. Solids percentages of 5, 7, 10, 20 and 29% were tested. The most promising results were observed at 10% solids, reaching an iron content of 54.1% and a metallurgical Fe recovery of 67.2%, SiO₂ content of 7.5% and Al₂O₃ content of 5.3 %.

Keywords: flotation; iron ore slurry; solids percentage; desliming; iron ore.

1. Introdução

A presença de finos (partículas com granulometria menor que 38 μm) no processo de flotação é um desafio comum na indústria mineral (Al et al., 2017; WANG & TAO, 2017; ZHANG et al., 2017). Essas partículas finas podem prejudicar a eficiência do processo de flotação, afetando a recuperação de minerais de interesse (XING et al., 2017). Matiolo (2008) apresentou uma relação entre recuperação/cinética em função do tamanho de partícula (Figura 1). Partículas de tamanho intermediário exibem alta cinética e recuperação, enquanto partículas finas e grossas têm baixo desempenho cinético e de recuperação. Isso ocorre devido a fatores como a área superficial elevada e baixo *momentum* para partículas finas, e baixa liberação e capacidade de flutuação (*lifting power*) para partículas grossas.



Fonte: Matiolo, 2008.

Figura 1. Efeito do diâmetro da partícula na recuperação ou cinética de flotação.

Entretanto, de acordo com Song et al. (2001), a faixa de tamanho de partícula ideal varia dependendo da espécie mineral, escala de operação e concentração de reagentes.

Nesse contexto, a etapa de deslamagem tem sido amplamente empregada como uma solução para remover esses finos da polpa, melhorando a eficiência do processo de flotação (FORSSBERG, 1988). Entretanto, estas lamas ainda possuem teores significativos de ferro (Fe), passíveis de serem reaproveitados.

Em regiões de produção de minério de ferro, como o Brasil, as operações de beneficiamento frequentemente resultam em perdas substanciais de minerais ricos em ferro na fração de lama. Essas perdas representam uma parcela significativa, variando de 10% a 25% do minério total alimentado nas instalações de processamento (THELLA et al., 2012; FILIPPOV et al., 2014). A flotação reversa de lamas de minério de ferro tem se tornado

cada vez mais relevante devido à necessidade das indústrias de mineração de reduzir a produção de resíduos. Atualmente, existe uma infraestrutura de inovação dedicada aos estudos tecnológicos e científicos voltados para a indústria de mineração, e nos últimos dez anos, diversas abordagens têm sido exploradas para a utilização dos rejeitos resultantes do processamento do minério de ferro (CARVALHO, 2010; SANTOS E DINIZ, 2013). No entanto, a flotação de partículas finas e ultrafinas ainda representa um desafio devido à eficiência limitada nas interações entre partículas e bolhas de ar (TRAHAR, 1981).

Uma variável observada em estudos de flotação de lamas de ferro é a porcentagem de sólidos. Estudos realizados em colunas de flotação mostraram que, para lamas com granulometrias nas faixas de 7 a 15 μm , e porcentagem de sólidos entre 20 até 40%, foi possível obter concentrados com teor de Fe entre 60 e 67%, com recuperações metalúrgicas acima de 80% (ROCHA, 2008; PRAES, 2013; MATIOLO, 2019).

2. Objetivos

O objetivo principal deste estudo foi avaliar a concentração de lamas de minério de ferro proveniente do fluxo do *overflow* da deslamagem, que apresenta teor de Fe aproximadamente de 45,8%, para obtenção de um concentrado que atenda as especificações para a produção de *pellet feed*: teor de Fe acima de 62%, teores de SiO_2 menor que 1%, e recuperação metalúrgica de Fe acima de 65%. O objetivo específico foi avaliar a influência da porcentagem de sólidos no condicionamento e na etapa de flotação, variando nos valores de 5%, 7%, 10%, 20% e 29%.

3. Materiais e Métodos

Neste estudo foram utilizadas amostras de minérios de lamas de ferro coletada na planta de concentração mineral do quadrilátero ferrífero. Após o recebimento da amostra, as bombonas com a polpa de minério com aproximadamente 29% de sólidos alimentaram um tanque com agitação mecânica, com capacidade para 1600 L acoplado a uma bomba de polpa vertical, com objetivo de homogeneizar e retirar amostras representativas para a caracterização e também para a etapa de flotação.

A amostra foi caracterizada com base em sua granulometria, realizada com a técnica de difração a laser, conhecida por espalhamento de luz, para analisar a distribuição de tamanho de partículas. O equipamento utilizado foi o da marca *Malvern*, modelo *MasterSizer 2000 SM*. A densidade da amostra foi determinada por picnometria de hélio (Picnômetro marca *Micromeritics*, modelo *AccuPyc II 1340*).

As análises químicas das amostras da alimentação e dos produtos gerados na etapa de flotação foram realizadas através da técnica de Fluorescência de Raios-X.

Os estudos de flotação de lamas de ferro foram realizados em célula mecânica convencional da marca DENVER, modelo D12, equipada com inversor de frequência, em escala de bancada. Os minerais de interesse foram coletados no afundado (concentrado) e as principais gangas foram obtidas na fração de espuma (rejeito).

4. Resultados e Discussão

A amostra apresentou densidade de 3,7 g/cm³, e a distribuição granulométrica mostrou que 80% da amostra é passante 32,8 µm e 20% do material é menor que 4,7 µm (figura 2). A amostra analisou 46,1% de teor de Fe, 17% de SiO₂ e 6,5% de Al₂O₃.

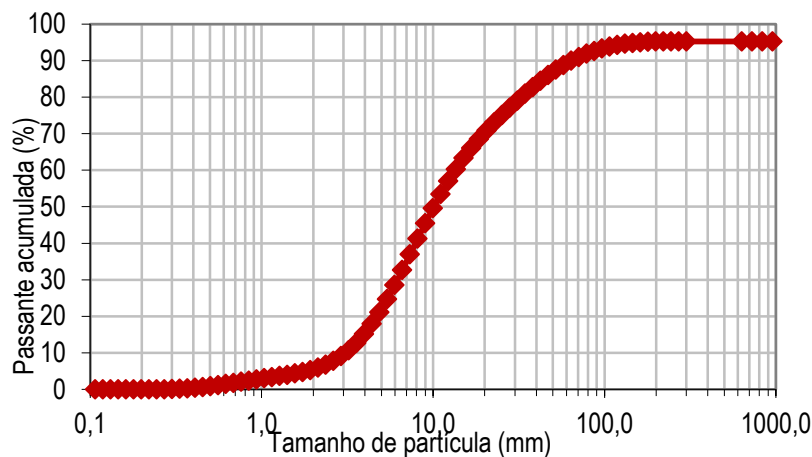


Figura 2. Curva de distribuição granulométrica da amostra cabeça.

Para esta amostra foram testadas diferentes porcentagens de sólidos, incluindo a de 29%, que é a porcentagem que a lama foi recebida. A fim de avaliar apenas a influência da porcentagem de sólidos na flotação, os demais parâmetros da flotação foram mantidos, sendo eles: Rotação na flotação de 1500 RPM, pH de 10,5, dosagem de 300 g/t do coletor Flotinor 16939, velocidade superficial do ar (Jg) de 0,7 cm/s e tempo de flotação de 5 minutos.

Foram realizados ensaios de flotação com as porcentagens de sólidos de 5%, 7%, 10%, 20% e 29%. A Tabela 1 apresenta o resumo dos resultados dos ensaios de flotação de lamas de minério de ferro. Observa-se que, de acordo com o aumento da porcentagem de sólidos, de 5 a 29%, ocorre uma diminuição da recuperação mássica de 72 a 25%. Os teores no concentrado variaram entre 46,9 a 54,1% de Fe, 7,5 a 16,6% de SiO₂, 0,1 a 0,3 de P e 4,4 a 6,0% de Al₂O₃. Já as recuperações metalúrgicas foram da ordem de 28 a 76,3% de Fe e 16,3 a 57,1% de SiO₂. O teor de Fe no rejeito variou entre 36,2 a 45,7%.

Tabela 1. Resultados dos ensaios de flotação.

% sólidos	Rec. Mas. (%)	Concentrado				Rejeito		
		Teor (%)				Rec. Met. (%)		Teor (%)
		Fe	SiO ₂	P	Al ₂ O ₃	Fe	SiO ₂	Fe
5	71,8	49,5	14,5	0,1	4,9	76,3	57,1	39,1
7	55,2	50,8	13,0	0,1	4,7	59,8	39,4	42,0
10	57,7	54,1	7,5	0,2	5,3	67,2	23,3	36,2
20	35,8	46,9	16,6	0,3	6,0	36,4	35,8	45,7
29	25,2	52,1	11,6	0,1	4,4	28,0	16,3	45,1

A Figura 3 apresenta a curva de teor versus recuperação de Fe de acordo com a porcentagem de sólidos no concentrado *rougher*. O maior teor de Fe analisado, de 54,1%, foi alcançado com a polpa contendo 10% de sólidos. Este ensaio também apresentou uma das melhores recuperações metalúrgicas de Fe, de 67,2%. Os ensaios com 5 e 7% de sólidos apresentaram recuperações metalúrgicas altas, entre 60 e 76%, porém analisaram baixos teores de Fe, em torno de 50%. O ensaio com 20% de sólidos não mostrou eficiência em termos de teor e recuperação de Fe.

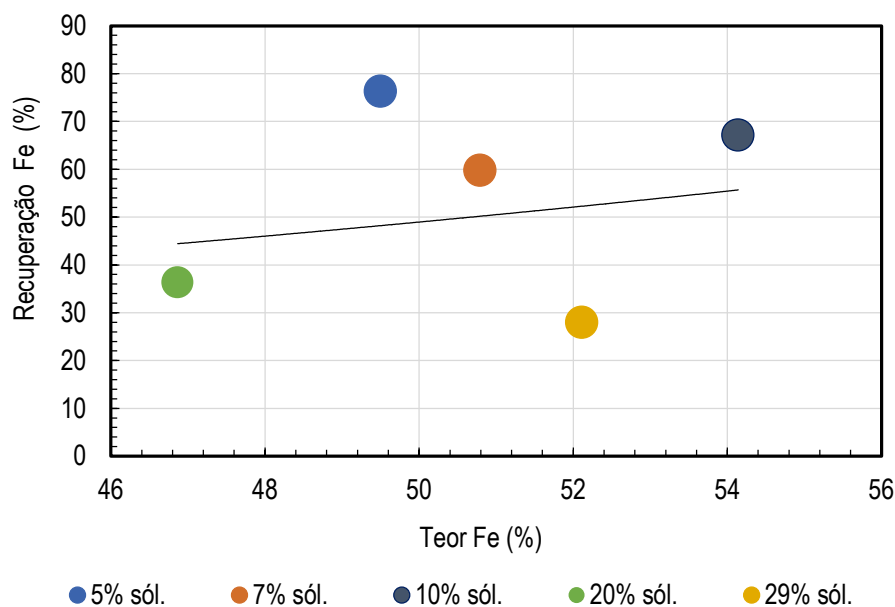


Figura 3. Curva de teor de Fe *versus* recuperação de Fe no concentrado *rougher* pela porcentagem de sólidos.

5. Conclusão

Os resultados indicaram que, apesar de a literatura técnica fazer menção a concentrações de sólidos acima de 20% na flotação de lamas, o desempenho ótimo foi alcançado com uma concentração de sólidos de 10%. Nesse cenário o teor e recuperação metalúrgica de Fe foram de 54,1% e 67,2%. Este ensaio também registrou o menor teor de SiO₂, 7,5%. Portanto para os próximos ensaios de flotação serão utilizados a porcentagem de sólidos de 10%, tanto no condicionamento quanto na etapa de flotação, e serão avaliados outros parâmetros de processo, como o tipo do coletor, dosagem e velocidade superficial do ar (Jg) e o tipo de reator de flotação (coluna), com o objetivo de obter um concentrado que atenda as especificações para a produção de *pellet feed*.

6. Agradecimentos

A autora agradece ao orientador pela oportunidade e conhecimentos repassados, à equipe envolvida na realização deste projeto, ao CETEM/MCTI pelo suporte para execução deste estudo, e ao CNPq pela bolsa concedida.

7. Referências Bibliográficas

- AI G, YANG X, LI X. **Flotation characteristics and flotation kinetics of fine wolframite**. Powder Technology 305: 377-381, 2017.
- CARVALHO, J.M. – **A Escola de Minas de Ouro Preto: o peso da glória**. Centro Edstein de Pesquisas Sociais, Rio de Janeiro, 2010.
- FILIPPOV, L.O.; SEVEROV, V.V.; FILIPPOVA, I.V. **An overview of beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation**. International Journal of Mineral Processing. 127. pp 62-69. 2014.
- FORSSBERG, K.S.E. **Principles of mineral processing**. Trans Tech Publications, 1988.
- MATIOLO, E. **Avanços no desenvolvimento da coluna de três produtos - C3P Fundamentos e Aplicações**. 2008. - UFRGS, [s. l.], 2008.
- SANTOS, U.P. e DINIZ, C.C. – **O sistema regional de inovação minero-metalúrgico de Minas Gerais e seus efeitos sobre a siderurgia local**. In: Seminário sobre a economia mineira, 14, Anais, CEDEPLAR-UFMG, Diamantina, 2013.
- SONG, S. et al. **Floc Flotation of Galena and Sphalerite Fines**. Minerals Engineering, [s. l.], 2001.
- THELLA, J.S., Mukherjee, A.K., Srikakulapu, N.G. **Processing of high alumina iron ore slimes using classification and flotation**. Powder Technology. 217. pp 418-426. 2012
- TRAHAR, W.J., 1981. **A rational interpretation of role of particle size in flotation**. International Journal of Mineral Processing 2, 289-327.
- WANG, S.; TAO, X. **Effect of particle size on the hydrophobicity characterization of low-rank coal surfaces**. Energy Sources. Part A, Recovery, Utilization, and Environmental Effects 39(12): 1201-1209, 2017.
- XING, Y.; XU, X.; GUI, X. et al. **Effect of kaolinite and montmorillonite on fine coal flotation**. Fuel 195: 284-289, 2017.
- ZHANG, N.; ZHOU, C.; LIU, C. et al. **Effects of particle size on flotation parameters in the separation of diasporite and kaolinite**. Powder Technology 317: 253-263, 2017.

Primeira ocorrência de tungstênio nativo descrita no Brasil, Noroeste do Quadrilátero Ferrífero, sudeste do Brasil

First occurrence of native tungsten described in Brazil, Northwest of Quadrilátero Ferrífero, southeastern Brazil

Victor Huggo Mesquita Pereira

Bolsista PCI, Geólogo, M.Sc.

Reiner Neumann

Supervisor, Geólogo, D. Sc.

Felipe Emerson André Alves

Supervisor, Geólogo, D. Sc.

Resumo

Este trabalho estuda a ocorrência de tungstênio nativo associado a uma liga metálica natural predominantemente composta por Cu, Ag, Ni e Zn no depósito aurífero denominado Zona Basal, que se situa na porção noroeste do Quadrilátero Ferrífero. Dados acerca dessa ocorrência são inéditos e possuem relevância internacional devido à escassez de informações sobre tungstênio nativo. Os grãos de tungstênio nativo apresentam difratograma de raios X com reflexões bem definidas do mineral e distintas do padrão correspondente a qusongita (carbeto de tungstênio - WC), que é um componente comum de ligas artificiais de alta resistência. A matriz que compõe as particulassuporta uma origem natural para esta fase mineral, pois ligas artificiais de alta resistência dificilmente utilizam metais nobres como a Ag. A amostra estudada (FZB17-024) apresenta teor anômalo de tungstênio (>1,0%) e ocorre na zona oxidada do depósito, que é caracterizada por processos de enriquecimento supergênico. Apesar do teor anômalo de tungstênio no intervalo estudado, o interesse econômico se dá pela presença de ouro nativo, o qual ocorre em teores economicamente interessantes em alguns intervalos do depósito. Esse tipo de mineralização secundária favorece a cominuição do material, por ser superficial e friável, reduzindo custos operacionais para exploração. No caso das ligas metálicas estudadas, estas concentram-se predominantemente nas frações acima de 53 µm, nas quais teores de até 3,4% de tungstênio foram observados, despertando o interesse como um possível subproduto do ouro, que é a principal *commodity* explorada na região.

Palavras-chave: tungstênio nativo; quadrilátero ferrífero; microscopia eletrônica; difração de raios-X.

Abstract

This study investigates the occurrence of native tungsten associated with a natural metallic alloy predominantly composed of Cu, Ag, Ni, and Zn in a gold deposit called Basal Zone, located in the northwestern portion of the Quadrilátero Ferrífero. Data on this occurrence are unprecedented and have international relevance because of the scarcity of information on native tungsten. The native tungsten grains present an X-ray diffraction pattern with well-defined reflections of the mineral and distinct from the pattern corresponding to qusongite (tungsten carbide -

WC), generally used in high-strength artificial alloys. The matrix that makes up the particles supports a natural origin for this mineral phase, as high-strength artificial alloys rarely use noble metals, such as Ag. The studied sample (FZB17-024) has an anomalous tungsten content (>1.0%) and occurs in the oxidized zone of the deposit, characterized by supergene enrichment processes. Despite the tungsten content in the studied interval, economic interest is due to the native gold presence, which occurs at economically levels at some intervals of the deposit.

This type of secondary mineralization favors the comminution of the material, as it is superficial and friable, reducing operational costs for exploration. In the case of the metal alloys studied, these are predominantly concentrated in the fractions above to 53 μm , with contents of up to 3.4% of tungsten, arousing interest as a possible by-product of gold, main commodity explored in the region.

Keywords: native tungsten; electron microscopy; mineralogic; X-ray diffraction.

1. Introdução

Tungstênio é um raro elemento encontrado na Terra, estima-se que a concentração do mesmo na crosta é de 1,25 ppm (Christy, 2015). A maioria dos depósitos ocorrem associados a rochas metaígneas, geralmente em mineralizações do tipo skarn, onde são encontrados minerais da classe dos tungstatos, como a scheelita (CaWO_4) e minerais do grupo da wolframita ($(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$). Esse elemento possui inúmeras aplicações em diferentes setores da indústria, como os setores de energia, materiais e tecnologia, sendo amplamente utilizado em ligas metálicas devido a suas propriedades físicas (HAN et al., 2021), sobretudo o alto ponto de fusão, que possibilita o uso sob elevadas temperaturas.

Apesar dos primeiros relatos sobre o tungstênio nativo terem ocorrido já na década de 1980 durante expedições em busca de *placers* de ouro na província Bol'shaya Pol'ya, Rússia, a descrição formal desta fase como um mineral foi realizada apenas recentemente por Mills et al. (2021).

A ocorrência estudada neste trabalho é registrada no depósito da Zona Basal, no contexto geológico do Greenstone Belt Pitangui, geograficamente localizado entre as cidades de Pará de Minas e Pitangui, na porção noroeste do Quadrilátero Ferrífero. A geologia desta região é marcada por zonas de cisalhamento com teores economicamente interessantes de ouro e de outros metais básicos, incluindo o W.

O ouro é o principal alvo econômico dos depósitos da região, como é o caso da Zona Basal, e dos depósitos Pontal, Faina e os diferentes corpos de minério do complexo de mina Turmalina, que são atualmente explorados pela empresa Jaguar Mining. Comprovada a viabilidade econômica para a exploração deste como principal produto, outros minerais podem ser aproveitados como subprodutos na rota de concentração do ouro, a fim de melhorar a economicidade do depósito. O tungstênio, devido aos elevados teores em determinadas porções do depósito, pode se tornar um alvo econômico e tecnológico. A ocorrência de W registrada neste trabalho corresponde também a uma das raras ocorrências deste metal em sua forma nativa no mundo e a primeira no Brasil.

2. Objetivos

O objetivo desse trabalho é a caracterização mineralógica e tecnológica da primeira ocorrência de tungstênio nativo no Brasil a partir de diferentes técnicas analíticas, a fim de comparar os dados obtidos neste estudo com aqueles apresentados por Mills et al. (2021), que fez a primeira descrição formal e detalhada da primeira ocorrência de tungstênio nativo, na província Bol'shaya Pol'ya, recentemente aceita pela *International Mineralogical Association* (IMA). Outro interesse do trabalho é identificar características que evidenciem a sua origem natural, diferenciando-o de potenciais contaminantes, como o carbeto de tungstênio comumente utilizado em equipamentos de mineração (brocas e sondas), assim como ligas metálicas sinterizadas, as quais apresentam assinatura composicional e estrutural distintas daquela apresentada pelo tungstênio nativo.

3. Materiais e Métodos

Foram estudadas três amostras (FZB017-024, 13-08 e 13-09) de testemunhos de sondagem da porção oxidada do depósito da Zona Basal, sendo a primeira a principal, devido ao alto teor de tungstênio (>1,0%). Estas amostras foram coletadas junto a Jaguar Mining, após cominuição para uma granulometria abaixo de 106 μm pelos laboratórios da ALS, que realizaram as primeiras análises químicas. Inicialmente, as amostras foram secas em estufa a 60°C por 24 h. Depois, uma alíquota representativa foi separada por granulometria com peneiramento após deslamagem em peneira com malha de 20 μm . O peneiramento se deu a úmido e utilizando-se cinco peneiras com malhas de 75, 53, 45, 38 e 20 μm . Após a secagem dos produtos, o peneiramento foi aprimorado nas mesmas malhas, porém à seco em equipamento Rotap. Por último, o material de cada peneira foi quarteado, utilizando um quarteador rotativo Quantachrome, e separado para as etapas de embutimento em seção polida para microscopia (4 g), análise por difratometria de raios X (DRX) (3 g) e análise química por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (5 g).

Os materiais selecionados para as análises por DRX foram pulverizados em moinho McCrone por 10 minutos com 12 ml de água deionizada em um meio moedor composto de ágata, calibrando a granulometria abaixo de 10 μm sem prejuízo da cristalinidade das fases minerais. Os dados de DRX foram adquiridos em um sistema Bruker-AXS D8 Advanced Eco com radiação de Cu filtrada para $k\beta$ e com um detector sensível à posição LynxEye XE. A interpretação qualitativa foi realizada com o software Diffrac.EVA V5.0 da Bruker AXS e o banco de dados PDF2+2003. A quantificação das fases minerais identificadas foi realizada utilizando-se o método de Rietveld (RIETVELD, 1969) através do *software* Topas 5.0 da Bruker AXS utilizando-se parâmetros fundamentais (CHEARY e COELHO, 1992).

Alíquotas representativas das cinco frações granulométricas de cada amostra foram embutidas em resina epóxi para a confecção de seções polidas que foram caracterizadas em microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão por campo (MEV-FEG) modelo Sigma 300VP da Zeiss, equipado com detector de elétrons retroespalhados e acoplado a um espectrômetro raios X por dispersão de energia (EDS) da Bruker Quantax com dois detectores Bruker Xflash 6160. Foram realizadas análises pontuais e automatizadas, estas utilizando o

software Zeiss Mineralogic, com tensão de aceleração de elétrons de 15 kV, distância de trabalho de 8.5 mm e abertura de 30 μm . Além disso, mapas de raios-X foram obtidos utilizando o software Bruker Esprit 2.1 sob as mesmas condições analíticas.

Alíquotas de 4g de amostra de cada fração granulométrica foram separadas para análises químicas no CETEM. Os elementos maiores foram medidos através de um sistema de fluorescência raios X (FRX) Panalytical Axios em pérolas obtidas a partir da fusão de uma mistura de amostra com tetraborato de lítio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), que foi utilizado como fundente. As análises dos elementos menores e traço foi realizada utilizando-se um ICP-OES Horiba Scientific Ultima 2 após digestão; três métodos de digestão foram testados, chapa aquecedora - 2DA4 ($\text{HCl}+\text{HNO}_3+\text{HF}+\text{HClO}_4$), chapa aquecedora a 80°C - 3DA2 ($\text{HCl}+\text{HNO}_3$) e microondas ($\text{HCl}+\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{SO}_4+\text{HF}$).

A determinação do conteúdo de perda ao fogo (PPC) foi realizada por um TGA-701 da marca LECO, com 1 g de amostra.

4. Resultados e Discussão

A presença de Co nos espectros obtidos em análises de EDS e a associação com partículas de tungstênio indicam geralmente a presença de carbeto de tungstênio, material comumente utilizado para produção de ligas metálicas de alta resistência. Essa feição composicional não ocorre em tungstênio nativo.

Contudo, tungstênio nativo e carbeto de tungstênio, além de possuírem composição química diferente, também apresentam estruturas cristalinas diferentes, exibindo diferentes picos nos difratogramas de raios-X (Figura 1). Embora o carbeto de tungstênio possa ter origem natural (qusongita), isso é raro, pois são necessárias condições extremamente específicas e incompatíveis com ambientes intempéricos, que é o contexto do caso estudado nesta pesquisa. No material analisado, somente os picos referentes ao padrão de difração de raios X do tungstênio nativo são observados (Figura 1), sendo o principal pico (D1) posicionado em um valor de distância interplanar igual a 2.23 Å. Os microcristais de tungstênio nativo de origem natural são praticamente livres de impurezas, como observado por Kvasnytsya et al. (2014). Neste trabalho, as análises por EDS revelaram que nenhum ponto analisado mostra a presença de Co, que é a principal impureza em carbeto de tungstênio de origem sintética.

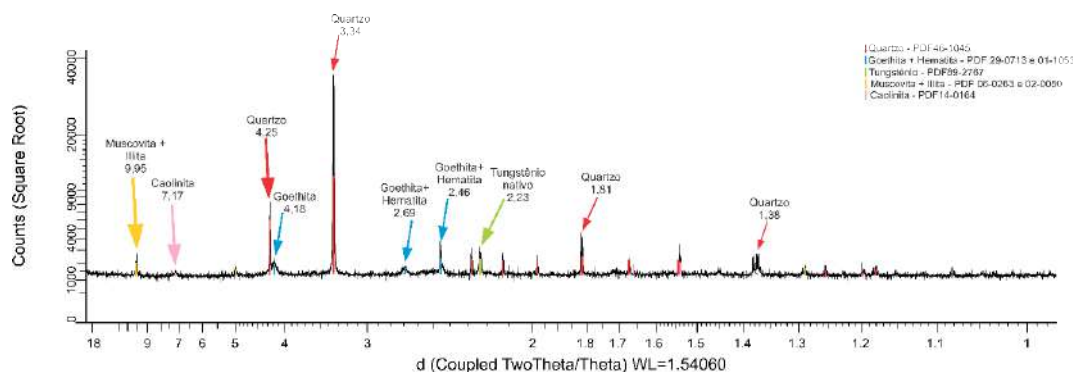


Figura 1. Difratograma de raio x da amostra FZB17-024 exibindo os principais picos interpretados na etapa qualitativa, com destaque para o pico principal do tungstênio nativo (2.242 Å) evidenciando a diferença para a qusongita (2,511 Å) que não ocorre nessa amostra.

Os dados quantitativos de difração de raios X apontam uma predominância do tungstênio nativo nas frações maiores que 53 μm , enquanto nas frações abaixo de 53 μm este ocorre em menores proporções e mais constantes, como pode ser observado na tabela 1.

Tabela 1. Tabela com a composição química das diferentes frações granulométricas da amostra FZB17-024 obtidas através dos dados de difração de raio X.

Fração granulométrica/ Mineral	<20 μm	38x20 μm	45x38 μm	53x45 μm	75x53 μm	106x75 μm
Quartzo	24,70	65,30	68,30	74,10	71,70	65,70
Goethita	28,70	15,40	14,80	14,30	13,60	15,30
Illita	22,00	11,60	10,10	1,20	9,10	9,80
Caolinita	15,6	3,60	2,10	2,80	2,50	4,40
Hematite	4,50	2,50	2,10	2,00	1,97	1,99
Mica	4,30	1,50	2,60	5,40	0,70	1,20
Cobre nativo	0,00	0,00	0,01	0,00	0,10	0,50
Níquel nativo	0,00	0,10	0,02	0,00	0,02	0,20
Tungstênio nativo	0,01	0,02	0,04	0,052	0,30	0,80

As análises químicas pontuais por MEV/EDS (Tabela 2) identificam os minerais presentes em grãos que compõem as partículas de interesse. A figura 2 apresenta a localização dos pontos analisados, evidenciando a composição do tungstênio nativo como o principal elemento constituinte dessas partículas.

Tabela 2. Composição química obtida por EDS dos pontos apresentados na figura 2.

Amostra	Fração μm	Ponto	O	Si	Ni	Cu	Ag	W	Total (%)	Local
FZB17-024	106x75	EDS 1	0.5	1.0	3.5	91.0	4.0		100	Matriz
FZB17-024	106x75	EDS 2	0.7					99.3	100	W nativo
FZB17-024	106x75	EDS 3	0.5	1.1	3.7	90.6	4.0		100	Matriz
FZB17-024	106x75	EDS 4	0.6		0.8	4.0		94.6	100	W nativo
FZB17-024	106x75	EDS 5	1.2		4.8	6.3	26.8	60.9	100	Matriz Ag+W
FZB17-024	106x75	EDS 6	0.7					99.3	100	W nativo
FZB17-024	106x75	EDS 7	0.8			1.4		97.8	100	W nativo
FZB17-024	106x75	EDS 8	1.4			8.8	88.1	1.8	100	Matriz Ag
FZB17-024	106x75	EDS 9	0.6					99.4	100	W nativo
FZB17-024	106x75	EDS 10	1.1		18.1	5.4	2.6	72.8	100	Matriz Ni+W
FZB17-024	106x75	EDS 11	1.1		19.8	4.8	2.6	71.7	100	Matriz Ni+W
FZB17-024	106x75	EDS 12			7.5	86.8	4.3	1.3	100	Matriz
FZB17-024	106x75	EDS 13	1.0		6.7	3.4	9.2	79.7	100	Matriz+W
FZB17-024	106x75	EDS 14			5.6	88.2	4.6	1.5	100	Matriz
FZB17-024	106x75	EDS 15		15.5	78.2	6.3			100	Matriz Ni

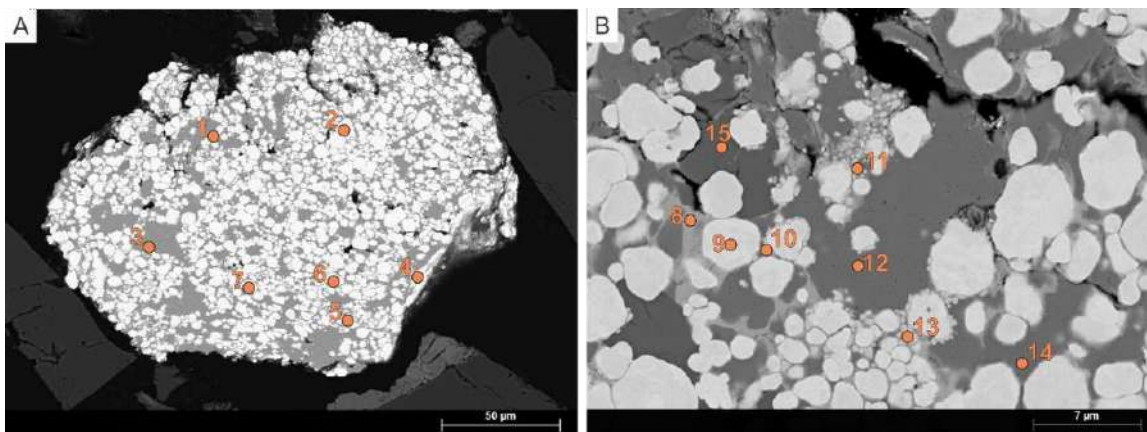


Figura 2. (A) visão geral da partícula carreadora de tungstênio nativo com os respectivos pontos das análises de EDS (B) imagem da mesma partícula sob maior magnificação com os pontos onde foram realizadas as análises.

A amostra FZB17-024 compreende o intervalo entre 25,2 e 26,3 metros de profundidade do furo FZB17 e apresentou os maiores teores de W, conforme previamente analisado pelos laboratórios de análise química da ALS. Análises químicas posteriores realizadas no CETEM confirmam esses altos teores, endossando a identificação de uma fase mineral essencialmente composta por este elemento na amostra em questão. A distância elevada da superfície para a profundidade no qual o material foi encontrado exclui a possibilidade de contaminação antropogênica por projéteis de armamento pesado e por filamentos espirais de lâmpadas incandescentes, que correspondem a materiais nos quais o W metálico poderiam estar presentes.

As amostras FZB13-08 e FZB13-09, sondadas próximas à FZB17-024, são representativas das porções de 7,5 a 8,5 m e 8,5 a 9,8 m, respectivamente, apresentam baixo teor de W, porém possuem teor de Au de 1,82 ppm e 2,03 ppm. A presença do ouro nativo na porção oxidada da zona basal torna este depósito interessante economicamente e a presença de outros minerais de interesse econômico, que poderiam ser explorados como subprodutos do Au colaboram para a viabilização do depósito, diminuindo custos de processamento do próprio principal produto, caso seja possível recuperar o material sem afetar a recuperação do ouro nativo. É importante ressaltar que as partículas de ouro nativo encontradas nessa amostra correspondem a uma liga Au-Ag com proporções de 63% a 78% de Au e 19% a 24% de Ag (Figura 3), assim como as encontradas na porção primária do depósito (ALVES et al. 2022).

Tabela 3. Composição química das diferentes frações granulométricas da amostra FZB17-024 medida por FRX para elementos maiores e ICP-OES para os traços.

SAMPLE	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	NiO	CuO	As ₂ O ₃	Ag ₂ O	WO ₃	LOI	FRX
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	
FZB17-024 75 µm	64,0	0,23	4,7	21,5	0,13	nd	0,13	0,3	0,52	<0,1	0,12	0,25	1,1	<0,1	0,14	3,8	2,9	FRX
FZB17-024 53µm	69,5	0,22	3,9	19,0	<0,1	0,15	<0,1	nd	0,55	0,1	<0,1	0,13	0,7	nd	0,1	1,9	3,4	
FZB17-024 45 µm	69,9	0,24	4,1	19,2	<0,1	0,14	0,1	nd	0,44	<0,1	<0,1	0,1	0,55	<0,1	<0,1	1,1	3,7	
FZB17-024 38 µm	67,6	0,3	5,5	19,4	<0,1	0,12	0,16	nd	0,64	0,11	<0,1	<0,1	0,47	nd	nd	1,1	4,0	
FZB17-024 20 µm	64,7	0,3	6,8	20,6	<0,1	0,21	0,1	0,15	0,76	<0,1	0,11	<0,1	0,43	<0,1	<0,1	1,1	4,4	
FZB17-024 < 20µm	40,8	0,69	13,8	32,4	<0,1	0,31	<0,1	0,22	0,98	0,11	0,2	0,14	0,41	<0,1	nd	1,7	7,9	
Element	W	Cu	Ni	Ag	Zn	Mo	As	Au	Ca	Co	Mn	Cr	ICP-OES					
Concentration	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm						
FZB17-024 75 µm	34641	12324	1959	1172	700	<6	184	<3	598	206	1072	654						
FZB17-024 53µm	17209	6864	1059	1104	610	10.3	237	<3	623	188	801	612						
FZB17-024 45 µm	10414	4837	754	1242	485	12.4	295	<3	527	149	649	595						
FZB17-024 38 µm	9822	4325	813	1021	548	<6	295	<3	735	119	569	723						
FZB17-024 20 µm	9006	3427	721	880	495	<6	326	<3	489	108	540	774						
FZB17-024 < 20µm	15701	3118	1158	758	683	18.5	472	<3	424	134	655	1211						
Digestion	MO	2DA4	MO	3DA2	MO	2DA4	2DA4	3DA2	2DA4	2DA4	2DA4	MO						

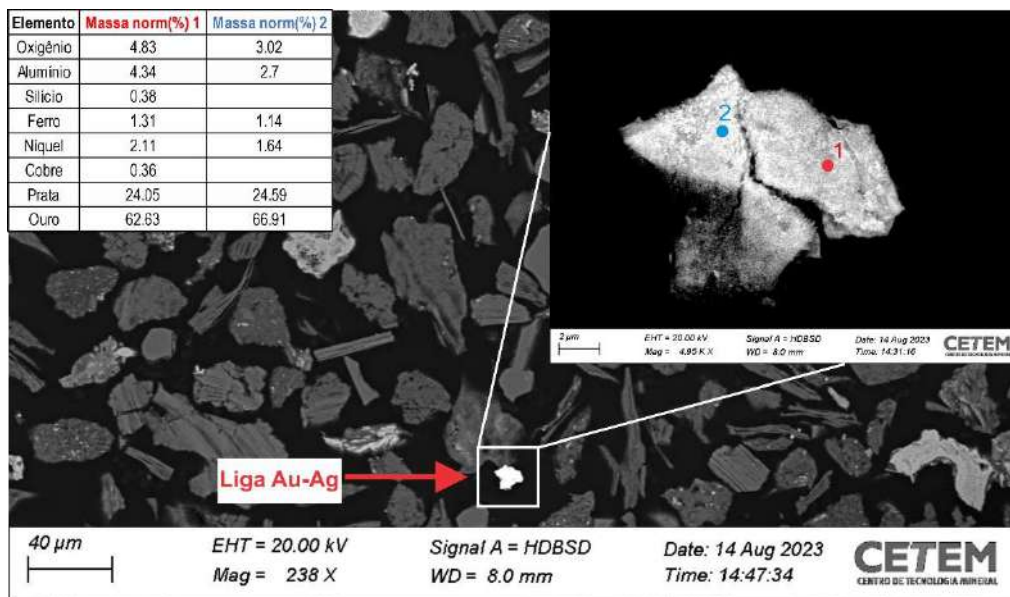


Figura 3. Imagem de elétrons retroespalhados evidenciando a presença de uma partícula da liga Au-Ag com brilho superior aos silicatos ao redor, com destaque para a imagem detalhando a textura da partícula os pontos das análises.

5. Conclusão

Este trabalho caracteriza quimicamente e texturalmente a primeira ocorrência de tungstênio nativo descrita no Brasil, apresentando evidências de que este mineral não está associado a contaminação antrópica. Além disso, o trabalho permitiu a identificação de possíveis subprodutos da exploração do ouro no depósito da Zona Basal.

Com relação aos mecanismos para formação do tungstênio nativo, a ocorrência de W em scheelita na porção primária do depósito estudado (ALVES et al. 2022) propiciou a disponibilidade deste elemento, que foi solubilizado por líquidos alcalinos e posteriormente reprecipitou em meio ácido (condição que impede a solubilização de tungstênio em condições aquosas – BEDNAR et al. 2009; CIDU et al. 2021) pelos processos intempéricos ativos neste depósito. Além de scheelita, a tetrahedrita, que corresponde a um importante carreador de Ag, Cu, Ni e Zn presente na porção primária deste depósito (ALVES et al. 2022), corresponde a uma possível fonte dos metais que compõem a liga metálica, que ocorre associada ao tungstênio nativo nas partículas estudadas.

Devido à complexidade exigida para formação dessas ligas metálicas, em especial o tungstênio nativo, a caracterização desses minerais deve ser detalhada futuramente. A concentração das partículas de interesse por separação gravimétrica em líquidos densos pode ser desenvolvida para facilitar a caracterização detalhada das fases minerais presentes, pelos métodos já empregados neste trabalho, principalmente por mineralogia automatizada, mas também pela utilização de novos métodos analíticos, como a difração de raios-X pelo método do monocristal.

6. Agradecimentos

Gostaria de agradecer a Jaguar Mining por disponibilizar as amostras provenientes do depósito Zona Basal, ao CNPq por financiar a bolsa do projeto, aos meus supervisores Reiner Neumann e Felipe Alves pela infraestrutura do laboratório, orientação durante a pesquisa, e pela cessão das amostras da tese de doutorado do Felipe, ao grupo de análises químicas do CETEM e aos técnicos Nininho e Josimar que contribuíram para a preparação das amostras.

7. Referências Bibliográficas

ALVES, F.E.A., CORRÊA NETO, A.V., BRANDO-SOARES, M., NEUMANN, R., DA SILVA, G.M., SILVA, G.P., VARCA, A.C., DE SAMPAIO, P.A.B., and SILVEIRA, V.D. Genetic implications from textures, mineralogy, and geochemistry: The case of Zona Basal—a singular polymetallic occurrence in the Quadrilátero Ferrífero, Brazil. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, 177, 48, 2022.

BEDNAR, A.J., BOYD, R.E., JONES, W.T., MCGRATH, C.J., JOHNSON, D.R., CHAPPELL, M.A., and RINGELBERG, D.B. Investigations of tungsten mobility in soil using column tests. **Chemosphere**, v.75(8), p.1049-1056, 2009.

CIDU, R., BIDDAU, R., FRAU, F., WANTY, R.B., and NAITZA, S. Regional occurrence of aqueous tungsten and relations with antimony, arsenic and molybdenum concentrations (Sardinia, Italy). **Journal of Geochemical Exploration**, 229, 2021.

CHEARY, R.W.; COELHO, A. Fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. **Journal of applied crystallography**, v.25, p.109-121, 1992.

CHRISTY, A.G. Causes of anomalous mineralogical diversity in the Periodic Table. **Mineralogical Magazine**, v.79, p.33-49, 2015.

HAN, Z.; GOLEV, A.; EDRAKI, M. A review of Tungsten Resources and Potential Extraction from Mine Waste. **Minerals**, v.11, p.701, 2021.

KVASNYTSYA, V.M.; PAVLIUK, O.V.; KVASNYTSYA, I.V.; VYSOTSKYI, B.I.; GURNENKO, L.V. The finding of native tungsten microcrystals in Bilokorovychi proterozoic conglomerates of Volyn. **Reports of the National Academy of Ukraine**, v.11, p.88-94, 2014. [in Ukrainian].

MILLS, S.J.; KARTASHOV, P.M.; KAMPF, A.R.; RUMSEY, M.S.; MA, C.; STANLEY, C.J.; SPRATT, J.; ROSSMAN, G.R.; NOVGORODOVA, M.I. Native tungsten from the Bol'shaya Pol'ya river valley and Mt Neroyka, Russia. **Mineralogical Magazine**, v.85, p.76-81, 2021.

RIETVELD, H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **Journal of applied crystallography**, v.2, p.65-71, 1969.

Apoio a estudos de concentração mineral por meio da deslamagem

Support for mineral concentration studies through desliming

Yuri Soares da Conceição
Bolsista PCI, Técnico em Química.

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

Resumo

Este relatório tem como objetivo apresentar os resultados parciais do processo de deslamagem das amostras classificadas como saprólito do projeto da empresa BRAVO Mining, usando um hidrociclone da marca Weir, coletando as frações de *overflow* e *underflow* simultaneamente afim de avaliar as recuperações em massa e metalúrgica do processo.

Palavras-chave: hidrociclone; deslamagem; saprólito; sulfetos; MGP.

Abstract

This report aims to present the partial results of the desliming process of samples classified as saprolite from the BRAVO Mining company project, using a Weir hydrocyclone, collecting the overflow and underflow fractions simultaneously in order to evaluate the mass and metallurgical recoveries of the process.

Keywords: hydrocyclone; desliming; saprolite; sulfide; MGP.

1. Introdução

Os hidrociclones são equipamentos simples e de fácil construção, sendo basicamente constituídos de uma parte cilíndrica acoplada a uma base cônica. As dimensões geométricas de cada parte são importantes no processo de separação, pois estão relacionadas com a capacidade e o poder de classificação destes equipamentos. A parte cilíndrica possui uma entrada tangencial por onde a suspensão de partículas é alimentada e forma um vortex primário ao longo da superfície interna das paredes cilíndrica a cônica, com direção ao ápice do cone. No estrangulamento do cone, denominado apex, somente uma parte do líquido é descarregada na saída inferior, denominada underflow, arrastando as partículas grossas e pequena parte das partículas finas. A maior parte do líquido transportando partículas finas é forçada a deixar o ciclone através da saída superior, denominada overflow, devido a formação de um vortex secundário interno que gira em torno do eixo em movimento ascendente. No centro do hidrociclone cria-se uma baixa pressão que recolhe todo o ar introduzido sob forma de bolhas ou dissolvido na água de alimentação (SVAROVSKY, 1990).

O projeto intitulado “Ensaio de concentração de sulfetos e de lixiviação de um Minério de Carajás no estado do Pará - Luanga PGM Project”, visa avaliar a concentração de sulfetos associados a metais de interesse da empresa, tais como os metais do grupo da platina - MGP, ou platinum group metals – PGM em inglês, principalmente platina – Pt, paládio – Pd e ródio – Rh. O projeto visa ainda a concentração de ouro – Au, níquel – Ni e cobre – Cu.

Diversos metais podem comumente ser encontrados disseminados ou associados em matriz mineral de sulfetos como pirita, arsenopirita, pirrotita, entre outros.

A empresa dividiu as amostras em de três tipos principais de minério:

1. Rocha fresca, 2. Saprock, parcialmente oxidado da região de menor intemperismo, denominada de alterado e
3. Saprolito, da região mais intemperizada da superfície, com cerca de 2 m de profundidade.

2. Objetivos

Auxiliar no processo de deslamagem das amostras classificadas como saprolito e alterado afim de aumentar a recuperação metalúrgica dos metais do grupo da platina – MGP.

3. Material e Métodos

Os ensaios de deslamagem foram realizados utilizando hidrociclone da Weir de 40 mm de diâmetro da parte cilíndrica e diferentes geometrias de apex, conforme esquema experimental apresentado na Figura 1(a) e aparato ilustrado na Figura 1(b).

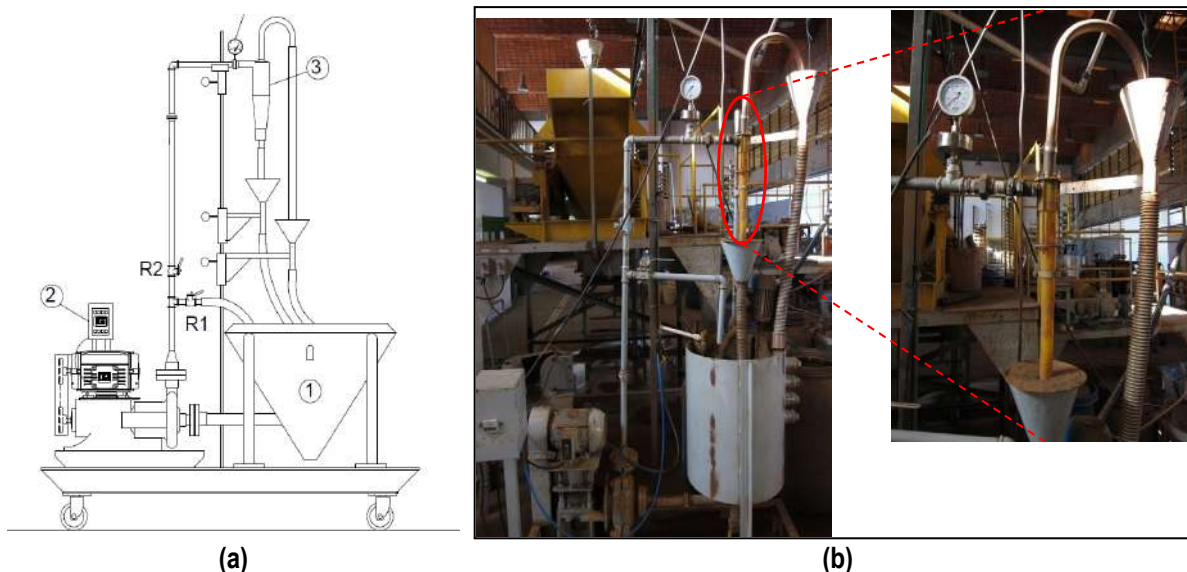


Figura 1. (a). Desenho esquemático do circuito fechado de hidrociclonagem utilizado: 1- Tanque de polpa; 2- Inversor de frequência; 3- Hidrociclone; 4- manômetro; R1- Registro de atalho; R2- Registro de alimentação. Figura 1 (b). Aparato experimental utilizado nos ensaios de deslamagem: (a) vista geral com tanques de polpa e (b) detalhe do hidrociclone Weir utilizado.

Após preparar a polpa de minério e água no tanque, a bomba de polpa alimenta o ciclone, enquanto se testam diferentes configurações no hidrociclone e se checa a qualidade da lama (overflow ou undersize), os dois produtos, undersize e oversize são recombinaados no tanque configurando-se um circuito fechado. Ao final do teste abre-se o circuito, tanto a lama como o produto deslamado (underflow ou oversize) são descarregados em recipientes separados para amostragem e eventual reutilização, nesse caso o underflow é o material deslamado que segue para a segunda etapa de deslamagem ou para a flotação (SAMPAIO et al., 2007).

4. Resultados e Discussão

Os ensaios de deslamagem foram realizados no hidrociclone da Weir, conforme aparato experimental apresentado na Figura 1, para as amostras de saprólito (SAP teor alto – Teste 1) e alterado (ALT teor médio – Teste 2). Na Tabela 1 são apresentadas as condições operacionais como vazões mássicas e volumétricas, de porcentagem de sólidos das correntes, assim como de resultados de partição em massa e dados de eficiência da deslamagem. Os diâmetros do *apex* e do *vortex finder* do hidrociclone foram 4,0 e 10,0 mm, respectivamente.

Tabela 1. Condições operacionais da deslamagem utilizando o hidrociclone Weir para os testes T1 - SAP teor alto e teste T2 - ALT teor médio.

Teste	P (KPa)	t (s)	Corrente	m _{polpa} (g)	m _{sólido} (g)	m _{água} (g)	V _{polpa} (mL)	Q _p (L/h)	W _p (kg/h)	W _s (kg/h)	% W _s	% sol.	Et (%)
1	250	5.80	overflow	3550	127.8	3422.2	3470	2153.5	2203.4	79.3	32.7	3.6	67,3
			underflow	984	263.2	721.1	819	508.1	611.0	163.4	67.3	26.7	
			alimentação	4534	391	4143.3	4288	2661.6	2814.4	242.7	100.0	8.6	
2	300	5.52	overflow	3860	85.2	3774.9	3806	2482.4	2517.4	55.5	15.4	2.2	84,6
			underflow	1160	466.9	693.2	866	564.8	756.5	304.5	84.6	40.2	
			alimentação	5020	552	4468	4672	3047.2	3273.9	360.0	100.0	11.0	

Legenda: P - pressão de alimentação da polpa; t – tempo de amostragem; m - massa; V – volume; Q_p - vazão volumétrica de polpa; W_p - vazão mássica de polpa; W_s - vazão mássica de sólido; % W_s - partição mássica de sólidos; % sol. - porcentagem de sólidos de cada corrente; p - massa específica de cada corrente; ET – eficiência total o hidrociclone.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados dos balanços de massa e metalúrgicos para PGM + Au e dos elementos individualmente dos ensaios de deslamagem realizados.

Após condições otimizadas, foi obtida uma a recuperação em massa para a corrente de underflow na deslamagem do primeiro estágio de 67,3% para a amostra SAP teor alto (T1), utilizando uma pressão de 250 KPa de pressão de alimentação. As porcentagens de sólidos obtidas no *underflow* e *overflow* no primeiro estágio foi de 26,7% e 3,6%, respectivamente. Para a amostra de ALT teor médio (T2) a recuperação em massa reportada na corrente de *underflow* (produto para a flotação) foi de 84,6%, utilizando uma pressão de alimentação de 300 KPa. As porcentagens de sólidos obtidas no *underflow* e *overflow* para esta amostra ficaram em torno de 40% e 2,2%, respectivamente.

Para a amostra T1 de SAP teor alto a recuperação global de PGM + Au foi de 86,7% na corrente de *underflow*, após duas etapas de deslamagem, sendo a primeira com hidrociclone (teste 1 da Tabela 13) e o segundo estágio por sifonagem utilizando a lei de Stokes de sedimentação. A recuperação global de massa considerando as duas etapas foi de 55,3%. É interessante notar que a recuperação metalúrgica global de Pt foi de 96,4%, sendo de 97,2% no primeiro estágio e 99,2% no segundo estágio.

Tabela 2. Resultados dos balanços de massa e metalúrgicos para PGM + Au e dos elementos individualmente dos ensaios de deslamagem T1 e T2.

Produtos	Balanço de massa		Teores (g/t)						Recuperações Met. (%)						
	m (g)	%	Rh	Pd	Pt	Au	PGM	PGM+Au	Rh	Pd	Pt	Au	PGM	PGM+Au	
1º Estágio - T1															
Over 1	127.8	32.7	0.005	0.41	0.08	0.00	0.50	0.50	28.80	30.76	2.82	0.00	11.55	11.28	
Under 1	263.2	67.3	0.006	0.45	1.40	0.05	1.86	1.91	71.20	69.24	97.18	100.00	88.45	88.72	
Totais	391.0	100	0.006	0.44	0.97	0.03	1.41	1.45	100	100	100	100	100	100	
2º Estágio - T1															
Over 2 (sifonado)	1708.1	17.87	0.003	0.14	0.06	0.04	0.21	0.25	9.83	5.61	0.78	15.26	1.97	2.32	
Under 2	7850.9	82.13	0.007	0.516	1.696	0.052	2.219	2.270	90.17	94.39	99.22	84.74	98.03	97.68	
Totais	9559,0	100	0.006	0.45	1.40	0.05	1.86	1.91	100	100	100	100	100	100	
	Rec. Global	55.3							Rec.Global	64.2	65.4	96.4	84.7	86.7	86.7
1º Estágio - T2															
Over 1	85.15	15.43	0.022	1.36	0.49	0.0	1.87	1.87	23.59	23.14	20.79	0.00	22.49	20.05	
Under 1	466.85	84.57	0.013	0.83	0.34	0.2	1.18	1.36	76.41	76.86	79.21	100.00	77.51	79.95	
Totais	552.00	100	0.014	0.91	0.36	0.2	1.28	1.44	100	100	100	100	100	100	

Considerando a amostra de ALT teor médio (T2), com deslamagem realizada em apenas um estágio por hidrociclonagem, a recuperação metalúrgica global de PGM + Au foi de 80% na corrente de *underflow*, com recuperação mássica desta corrente de 85%. Os fluxos de overflow ou lamas para as amostras SAP teor alto e ALT teor médio apresentaram P80 de 7,4 e 9,2 µm, respectivamente, evidenciando a adequação da deslamagem realizada no CETEM.

5. Conclusão

Os ensaios de deslamagem realizados nas amostras SAP e ALT foram efetivas para remoção de finos com baixas perdas de PGM's e Au.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CETEM por todo suporte, ao CNPq pela bolsa concedida, e aos pesquisadores e amigos que trabalharam juntos nessa pesquisa.

7. Referências Bibliográficas

SVAROVSKY, L. Solid-Liquid Separation. 3rd Ed, Butterworths, London, p. 198, 1990.

SAMPAIO, J.A., OLIVEIRA, G.P., SILVA, A.O., Ensaios de Classificação em Hidrociclone. In: João Alves Sampaio; Sílvia Cristina Alves França; Paulo Fernando de Almeida Braga. (Editores), Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p. 138-154, 2007.