

XI Jornada PCI

ANAIS

17 e 18 de novembro de 2022

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral
Rio de Janeiro - RJ

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Jair Messias Bolsonaro

Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÕES

Paulo César Rezende de Carvalho Alvim

Ministro de Estado

Sergio Freitas de Almeida

Secretário-Executivo

Alex Fabiano Ribeiro de Magalhães

Subsecretário de Unidades Vinculadas

Cesar Augusto Rodrigues do Carmo

Coordenação-Geral de Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Silvia Cristina Alves França

Diretora

Marcelo Peres Lopes

Coordenador Substituto de Administração - COADM

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Coordenadora de Planejamento, Gestão e Inovação - COPGI

Paulo Fernando Almeida Braga

Coordenador de Processamento e Tecnologias Minerais - COPTM

Marisa Nascimento

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA

Leonardo Luiz Lyrrio da Silveira

Coordenador de Rochas Ornamentais - CORON

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Minerais - COAMI

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

ANAIS

**XI JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO
INSTITUCIONAL**

Inovação para a Competitividade da Indústria Mineral

Rio de Janeiro, 17 e 18 de novembro de 2022.

Copyright © 2022 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 - Presidente
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
Robson Araujo D'Avila - Membro

COMISSÃO AVALIADORA EXTERNA

Ana Paula de Castro Rodrigues - BIOLOGIA/UFRJ
Fernanda Nogueira - IQ/UFRJ
Karen Soares Augusto - PUC-RIO
Ricardo Gonçalves César - GEOGRAFIA/UFRJ
Rosana Elisa Coppedê Silva - GEOLOGIA/UFRJ
Victor Salgado Campos - GEOCIÊNCIAS/UFF

DIGITAÇÃO

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

EDITORIAÇÃO

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 (11.: 2022: Rio de Janeiro, RJ)
Anais da XI Jornada do Programa de Capacitação Institucional [recurso
eletrônico]/Otávio da Fonseca Martins Gomes (Coord.). __Rio de Janeiro:
CETEM/MCTI, 2022.
234 p.

ISBN 978-65-5919-043-0

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 17 e 18 de novembro, a XI Jornada do Programa de Capacitação Institucional e ora apresentamos os Anais do evento. O evento teve início às 9h, com a abertura da Diretora do CETEM, Dra. Silvia França, com a apresentação da comissão de avaliação externa.

Foram 34 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, com exceção de duas cujos trabalhos estão sob moratória por serem objetos de pedidos de patente

Uma comissão de avaliação externa composta por: Ana Paula de Castro Rodrigues – Biologia/UFRJ (Presidente); Fernanda Nogueira – Escola de Química/UFRJ, Karen Soares Augusto – PUC/Rio; Ricardo Gonçalves César – Geografia/UFRJ; Rosana Elisa Coppedê Silva – Geologia/UFRJ e Victor Salgado Campos – Geociências/UFF, selecionou quatro destaques:

Destaque Científico: Raphael Vilela Almeida pela apresentação do trabalho *“Mineração industrial e dinâmica econômica em Brumadinho/MG”*, sob supervisão da Dra. Zuleica Carmen Castihos.

Destaque Tecnológico: Guilherme de Resende Camara pela apresentação do trabalho *“Utilização de rochas ornamentais ricas em minerais potássicos como fonte alternativa de insumo agrícola via rochagem”*, sob supervisão do Dr. Leonardo Luiz Lyrio da Silveira.

Destaque entre os Graduados: Alexandre Moni Pereira pela apresentação do trabalho *“Dinâmica molecular da interface dodecano-água: impactos da estrutura do extratante”*, sob supervisão do Dr. Julio Cesar Guedes Correa.

Destaque entre os Técnicos: Davi Gonçalves de Carvalho pela apresentação do trabalho *“Separação e purificação de ítrio: simulação da lavagem contínua em P507”*, sob supervisão do Dr. Ysrael Marrero Vera.

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

Silvia Cristina Alves França
Diretora do CETEM

Otávio da Fonseca Martins Gomes
Presidente da Comissão PCI/CETEM

SUMÁRIO

Análise comparativa de parâmetros físico-mecânicos de rochas aglomeradas eco eficientes desenvolvidas por métodos industriais e laboratoriais Alan Dutra Pedruzzi	7
Dinâmica molecular da interface dodecano-água: Impactos da estrutura do extratante Alexandre Moni Pereira	14
	22
Configuração do ultrassom para a avaliação de pedras do patrimônio do Rio de Janeiro: estudo preliminar Bruno Filgueiras Conde Piacesi	28
Planejamento da produção de materiais de referência de alumina Carla de Matos Ribeiro	31
Comparação da digestão do Ferro em minério de ferro usando sistema fechado (micro-ondas e HPA-S) e sistema aberto (chapa de aquecimento) Caroline Diniz Valente Corrêa	39
Separação e purificação de ítrio: Simulação da lavagem contínua em P507 Davi Gonçalves de Carvalho	44
Estudo de concentração de apatita em amostra de minério de fosfato de origem ígnea Ernande João Alvarenga dos Santos	48
Determinação de cloreto em amostras de água por turbidimetria e potenciometria com eletrodo íon seletivo: curvas analíticas Fábio Silva da Costa	51
Atualização da base de dados estatísticos do CETEM sobre indicadores de desempenho do setor mineral brasileiro: Mineral Data Fernando Ferreira de Castro	54
Avaliação da biodisponibilidade de samário e lantânio para dois organismos terrestres expostos a solo natural contaminado com soluções sintéticas Gisele Petronilho Heidelmann	62
Utilização de rochas ornamentais ricas em minerais potássicos como fonte alternativa de insumo agrícola via rochagem Guilherme de Resende Camara	70
Aprimoramento do sistema de gestão da qualidade no LEMA – laboratório de Especificação de Mercúrio Ambiental Jéssica Zickwolf Ramos	77
Desenvolvimento de inovação em processos de hidrometalurgia para recuperação de metais estratégicos Kleby Soares do Nascimento	81
Ensaio preliminares de abertura química em lateritas brasileiras por bio-hidrometalurgia sob pressão atmosférica Leonard Silva dos Santos	88
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 Lílian Irene Dias da Silva	95
	102
Relações de estrutura-propriedade e modelagem preditiva de diferentes aminas em sistemas de flotação utilizando química computacional Lucas Andrade Silva	110
Aplicação de técnicas analíticas não destrutivas na caracterização de pedras preciosas: estudo de caso do euclásio rosa-alaranjado da Bahia Luiza Almeida Villar de Queiroz	117

Impressão 3D de partes de monumentos pétreos	125
Marceli do Nascimento da Conceição	
Aplicação de resíduos de ardósias como fertilizantes de solos agrícolas	132
Marcelle Lemos Amorim de Cerqueda	
Separação de terras-raras leves a partir de um concentrado de hidróxidos: modelagem, simulação e validação em regime contínuo	140
Marcelo de Luccas Dourado	
A baixa transparência no planejamento do uso dos royalties da mineração em municípios brasileiros	147
Maria Pereira Lima Green	
Biossolubilização de rochas e resíduos de rochas como fontes alternativas de fertilizantes para a agricultura	154
Mariana Ruiz Frazão do Nascimento	
Normatização dos fins do beneficiamento de rochas ornamentais (FIBRO) em cerâmica vermelha	162
Mariane Costalonga de Aguiar	
Deteção de fases de minérios usando inteligência artificial	169
Nancy Baygorrea	
Estudo de diferentes espumantes no tamanho de bolhas e na eficiência do processo de flotação de sulfetos de chumbo e zinco	178
Paloma Serra Casagrande	
Proposta metodológica para avaliação do desempenho de impermeabilizantes aplicados em rochas ornamentais	186
Phillipe Fernandes de Almeida	
Mineração industrial e dinâmica econômica em Brumadinho/MG	193
Raphael Villela Almeida	
Ensaio de recuperação de alumínio a partir de licor hidrometalúrgico	201
Renata Ferreira da Silva	
Utilização da pesquisa de orçamentos familiares para avaliar o potencial preliminar dos Centros de Recondicionamento de Computadores no âmbito da economia circular e da mineração urbana no Brasil	208
Ricardo Sierpe Vidal Silva	
Análise da resistência ao choque térmico e da resistência ao congelamento e degelo em rochas aglomeradas	215
Rondinelli Moulin Lima	
Operações de desaguamento na indústria mineral	221
Suellen Cristina da Silva Marques dos Santos	
Estudos de concentração de pirocloro em amostras de carbonatitos intemperizado	228
Thalia Lopes de Sousa	

Análise comparativa de parâmetros físico-mecânicos de rochas aglomeradas eco eficientes desenvolvidas por métodos industriais e laboratoriais

Comparative analysis of physical-mechanical parameters of eco-efficient agglomerated rocks developed by industrial and laboratory methods

Alan Dutra Pedruzzi
Bolsista PCI, Eng. Minas

Monica Castoldi Borlini Gadioli
Supervisora, Engenharia Química, D. Sc.

Resumo

A grande quantidade de resíduos gerados na extração e beneficiamento de rochas ornamentais que atualmente são descartados, tem apresentado aplicações que podem ser utilizados como matéria prima na fabricação de novos materiais, podendo acrescentar valor e aos mesmos possibilitar benefícios econômicos e ambientais, aos setores envolvidos. As rochas aglomeradas, são uma alternativa tecnológica propícia para a utilização desses resíduos. Pela grande demanda das rochas aglomeradas tanto no mercado interno quanto no exterior, principalmente como material de aplicação na construção civil, determinar suas propriedades se torna algo essencial. No Brasil, não existem normas para ensaios de rochas aglomeradas. Assim, o CETEM/NR-ES vem elaborando um estudo pré-normativo com intuito de submeter futuramente projeto de normas de ensaios de caracterização tecnológica à ABNT. O objetivo desse trabalho foi realizar uma comparação de rochas aglomeradas eco eficientes produzidas no laboratório do CETEM e no laboratório de teste industrial através de ensaios, com base na EN 14617, para analisar como diferentes métodos de fabricação podem influenciar as propriedades físico-mecânicas desses materiais. Os resultados do ensaio de índices físicos apresentaram uma amplitude de valores consoante às rochas produzidas na indústria e com base em métodos estatísticos a rocha fabricada pelo método laboratorial comprovou-se mais densa, com melhor compactação das partículas, do que a industrial. No ensaio de resistência à flexão, as rochas produzidas mostraram valores próximos de tensão, contudo mais baixos que as rochas comerciais, mas, utilizando-se de métodos estatísticos verificou-se que independentemente dos métodos de produção, a resistência mecânica dos materiais é equivalente.

Palavras-chave: rochas aglomeradas; resíduos, caracterização tecnológica; métodos de produção.

Abstract

The large amount of waste generated in the extraction and processing of ornamental stones that are currently discarded, has presented applications that can be used as raw material in the manufacture of new materials, which can add value and enable economic and environmental benefits to the sectors involved. Agglomerated stones are a suitable technological alternative for the use of these residues. Due to the great demand for

agglomerated stones both in the domestic and foreign markets, mainly as a material for application in civil construction, determining their properties becomes essential. In Brazil, there are no standards for testing agglomerated stones. Thus, CETEM/NR-ES has been preparing a pre-normative study in order to submit a project of standards for technological characterization tests to ABNT in the future. The objective of this work was to carry out a comparison of eco-efficient agglomerated stones produced in the CETEM laboratory and in the industrial test laboratory through tests, based on EN 14617, to analyze how different manufacturing methods can influence the physical-mechanical properties of these materials. The results of the physical indices test showed a range of values depending on the stones produced in the industry and, based on statistical methods, the stone manufactured by the laboratory method proved to be denser, with better particle compaction, than the industrial stone. In the flexural strength test, the produced stones showed values close to tension, however lower than the commercial stones, but using statistical methods it was found that regardless of the production methods, the mechanical strength of the materials is equivalent.

Key words: agglomerated stone; waste, technological characterization; production methods.

1. Introdução

Na mineração de rochas ornamentais, sua produção apresenta consequências ambientais devido principalmente ao baixo aproveitamento do material na lavra, promovendo a geração de resíduos oriundos dos processos de extração e beneficiamento. Apenas na lavra, 83% da matéria prima é transformada em resíduos (VIDAL, et. al., 2014).

De modo a aproveitar esses resíduos, estudos feitos pelo CETEM vêm sendo desenvolvidos validando sua importância na busca de inovações tecnológicas para aproveitar essas substâncias de maneira sustentável. Uma alternativa é o uso desses resíduos de rochas ornamentais como matéria prima na fabricação de compósitos como as rochas aglomeradas. Além de incorporar valor a um elemento indesejável, também auxilia para benefícios ambientais e econômicos, onde todo esse planejamento tem sua denominação como economia circular (ANTUNES, et. al., 2020).

De acordo com Filho (2022) no primeiro trimestre de 2022 as importações de rochas aglomeradas somaram US\$ 16,1 milhões num volume total de 25,8 mil toneladas, ultrapassando em mais de 51% os materiais naturais. Com isso, se torna evidente uma crescente demanda das rochas aglomeradas, que cada vez mais compete no mercado nacional com as rochas naturais.

Na construção civil, a busca das rochas aglomeradas se dá principalmente como material de revestimento interno e também na confecção de pias e bancadas. De modo a ter um maior controle de qualidade do produto, se torna essencial a realização de ensaios de caracterização tecnológica com propósito de conhecer suas propriedades mecânicas, físicas e seu desempenho em testes de aplicação. Apesar disso, no Brasil ainda não

há normas específicas para rochas aglomeradas e o CETEM/NR-ES vem elaborando um projeto de estudo pré-normativo estabelecido conforme o pacote de normas europeu EN 14617, destinado a submeter futuramente à ABNT normas de ensaios para esses materiais.

Algumas empresas de rochas ornamentais, nos últimos anos, vêm investindo no desenvolvendo de materiais artificiais, de modo a produzir suas próprias rochas, com qualidade e estética, que consigam atender às necessidades do mercado. Entretanto, a indústria de rochas aglomeradas emprega metodologias operacionais empíricas. Identificar como que esses métodos de produção podem contribuir para as propriedades físicas e mecânicas através de ensaios se torna fundamental, aprimorando o estudo científico de compósitos como as rochas aglomeradas.

2. Objetivos

Este estudo tem como objetivo realizar uma comparação das propriedades de rochas aglomeradas eco eficientes produzidas no laboratório do CETEM e no laboratório de teste industrial, por meio dos ensaios de índices físicos e resistência à flexão utilizando o pacote de normas EN 14617, de modo a analisar como os diferentes métodos de fabricação podem influenciar as propriedades físico-mecânicas desses materiais.

3. Material e Métodos

Os parâmetros físico-mecânicos foram estudados por meio da realização dos ensaios de índices físicos e resistência à flexão, seguindo o pacote de normas EN 14617. As rochas aglomeradas foram preparadas utilizando resíduos de rochas ornamentais denominadas geologicamente como quartzito e comercialmente como “Crystal Quartz” e “Cristallo”. Como matriz polimérica foi usada uma resina à base de poliuretano vegetal, resultante do óleo de mamona.

Os resíduos empregados para a produção dos materiais foram beneficiados a partir de casqueiros, onde foram trabalhados por processos de cominuição primária em um britador de mandíbulas e secundária em um moinho de rolos. Após essas etapas, o resíduo foi peneirado em malhas de # 8, 25, 100 e 230 Mesh para obtenção de partículas grossas e médias. Também foi utilizado o resíduo do tear multifio, que apresenta uma granulometria passante a peneira de #230 Mesh.

As placas foram produzidas utilizando 91% de carga mineral e 9% resina vegetal. Todo o estudo da faixa granulométrica e distribuição das partículas foram realizados com base no estudo de Agrizzi et. al. (2021). As placas foram fabricadas no laboratório do CETEM e no laboratório de teste de uma empresa.

O método laboratorial foi executado na usina piloto do CETEM/NR-ES em uma prensa manual hidráulica operando com uma pressão de 15 toneladas, num período de 40 minutos a uma temperatura constante de 65°C e vácuo, sendo essa metodologia conhecida como vibro-termo-compressão à vácuo. As placas confeccionadas apresentaram as dimensões de 200 x 200 e 10 mm de espessura.

O método industrial foi feito no laboratório de teste de uma empresa que produz rochas aglomeradas. A produção foi efetuada em uma prensa hidráulica automatizada, durante um intervalo de 2 minutos e vibração mecânica constante e vácuo. Após esse período, as placas foram retiradas do molde com dimensões finais de 320 x 320 e 30 mm de espessura e sua cura foi finalizada em uma estufa por 40 minutos.

Em ambos os métodos de produção usados, as placas foram submetidas ao processo de pós cura em uma estufa por 4 dias, sendo três dias a temperatura de 60°C e um dia a 80°C. Após a cura final, as placas foram submetidas ao polimento (Figura 1) e preparadas para os ensaios.

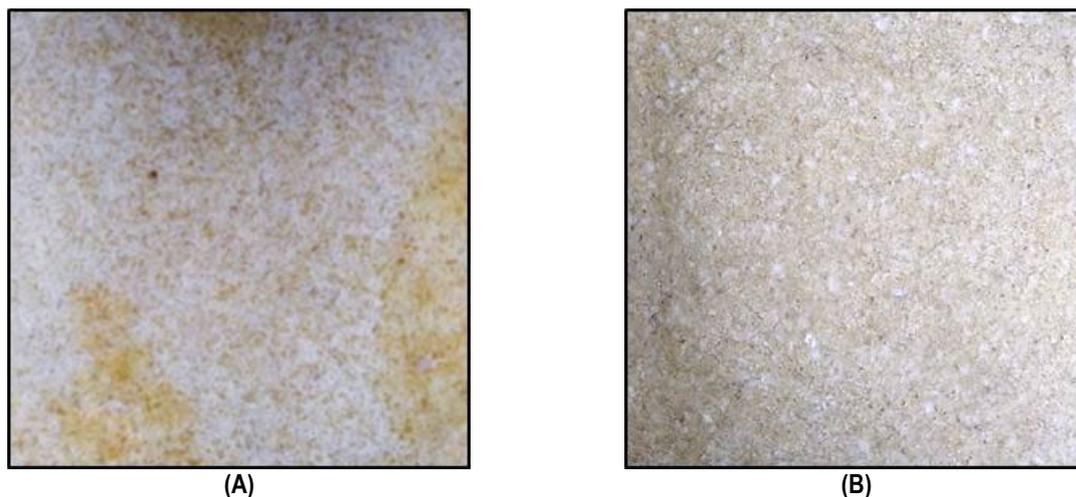


Figura 1. Acabamento final das placas, posteriormente à cura e ao polimento:
(A) Método laboratorial e (B) Método industrial.

A análise de índices físicos abrange a determinação de densidade e absorção d'água. Para os ensaios, foram preparados oito (8) corpos de prova com dimensões de 100 x 100 mm, e foi utilizada uma balança Marte Científica modelo AD 2000, seguindo a norma EN 14617-1 (AENOR, 2013). Como o cálculo da porosidade não se encontra inserida na norma usada neste estudo, está sendo proposta a adição da determinação da porosidade aparente no projeto de norma de índices físicos para rochas aglomeradas.

O ensaio de resistência à flexão seguiu os procedimentos da EN 14617-2 (AENOR, 2008). Usaram-se seis (6) corpos de prova com dimensões de 200 x 50 mm e espessura conforme os métodos de produção. O ensaio foi realizado em uma prensa hidráulica Forney modelo F-502F-CPILOT, com capacidade de 50 kN e taxa de carregamento de 0,25MPa/s.

4. Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra os resultados dos ensaios de caracterização tecnológica das rochas aglomeradas fabricadas nos diferentes métodos de produção e também apresenta uma comparação com os resultados de uma rocha artificial comercial, desenvolvida pela Guidoni Quartz. De modo geral, pode-se perceber que os materiais

estudados apresentaram bons resultados de densidade, com valores próximos aos da rocha comercializada (2319 kg/m³) e da ficha técnica da Topzstone (2022) cujo os valores são 2100 a 2400 kg/m³.

A absorção d'água mostrou resultados elevados quando comparado com o valor de 0,04% da rocha comercializada e com 0,05-0,07% da ficha técnica da Topzstone (2022). Em relação a porosidade, ela é uma medida diretamente relacionada com a absorção de água, então se a absorção de água é alta, automaticamente a porosidade também apresenta resultados elevados.

Os resultados mecânicos (resistência à flexão) das rochas fabricadas, demonstram valores mais baixos em comparação com o valor de 91,54MPa da rocha comercializada e da ficha técnica da Topzstone (2022) sendo de 30 a 70MPa.

Tabela 1. Resultados dos ensaios das rochas fabricadas em diferentes métodos de produção.

	Método Laboratorial		Método Industrial		Rocha Comercializada	
	\bar{x}	<i>s</i>	\bar{x}	<i>s</i>	\bar{x}	<i>s</i>
Densidade (kg/m ³)	2109	20,97	1965	20,85	2319	4,16
Absorção d'água (%)	0,31	0,09	0,79	0,25	0,04	0,02
Porosidade (%)	0,65	0,18	1,54	0,47	0,09	0,05
Resistência à flexão (MPa)	20,93	2,82	18,59	2,22	91,54	3,54

\bar{x} – Média; *s* – Desvio Padrão.

De maneira a verificar se existe diferença significativa entre os métodos de produção das rochas (laboratorial e industrial), foi efetuada uma análise estatística para comparação de duas médias, tanto para medida de densidade quanto para resistência à flexão. As informações utilizadas foram as médias de densidade e resistência à flexão do método laboratorial e método industrial, os seus respectivos desvios padrões e o número de amostras estudadas. Toda a análise foi realizada para um nível de significância de 5% ($\alpha=0,05$).

Por meio da análise estatística, verificou-se que existe diferença significativa entre as densidades, uma vez que o valor-p encontrado foi de aproximadamente zero ($p<10^{-4}$). Como este valor é inferior ao nível de significância estipulado (0,05), então conclui-se que existe diferença significativa entre os dois métodos de produção usados (laboratorial e industrial). Dessa forma, comprova-se estatisticamente que a rocha fabricada no laboratório do CETEM/NR-ES é mais densa que a fabricada pelo método industrial. Uma das hipóteses sobre essa maior densidade, é pelo fato do método laboratorial utilizar um tempo de compressão maior do que o industrial e também haver contato térmico direto, colaborando para uma maior compactação da partículas e tempo de cura da matriz polimérica.

As resistências à flexão das rochas fabricadas apresentaram valores próximos, sendo pelo método laboratorial um pouco superior, dado que, pela análise estatística o valor – p foi de 0,0572. Em razão deste valor ser superior ao nível de significância (5%), pode-se concluir que a resistência à flexão das rochas analisadas é estatisticamente semelhante. Independentemente do método de produção, ambas as rochas apresentam propriedades mecânicas semelhantes.

5. Conclusões

De acordo com os resultados do ensaio de índices físicos, observou-se que a densidade das rochas fabricadas se encontra com abrangência de valores semelhante ao comercializado. O método laboratorial demonstrou ser relativamente melhor neste parâmetro físico do que o método industrial. A partir de métodos estatísticos, foi comprovado que pelo método laboratorial a rocha é mais densa, constatando uma melhor compactação das partículas de quartzito e tempo de cura, sob pressão e temperatura da matriz polimérica. Esta melhor compactação do método laboratorial também explica o fato das rochas apresentarem um valor mais baixo de absorção d'água e porosidade em comparação com o método industrial.

No ensaio de resistência à flexão, verificou-se uma pequena diferença das tensões entre os métodos. Contudo, considerando o desvio padrão, nota-se que os valores são equivalentes. Com base nos métodos estatísticos observou-se que não há diferença significativa entre as rochas, denotando que independentemente dos métodos de fabricação, os materiais apresentam propriedades mecânicas semelhantes.

Em comparação com a rocha comercializada, os parâmetros mecânicos se demonstraram inferiores com base nos resultados do ensaio. Com isso, novos estudos serão necessários de modo a investigar as melhores condições operacionais para uma otimização da resistência à flexão dos materiais, de maneira também a aperfeiçoar o método de produção.

A utilização de resíduos de rochas ornamentais como matéria prima na fabricação de rochas artificiais, com base nos resultados obtidos, se demonstra ser um estudo promissor, contribuindo para redução do impacto ambiental provado pela mineração. Já que, esses resíduos são gerados em grandes escalas, podem ter uma aplicação totalmente sustentável em compósitos com alto valor agregado como as rochas aglomeradas, auxiliando para a economia circular.

6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida (processo n. 301371/2022-9), à Fapes (processo nº 84376732) pelo apoio financeiro, aos técnicos do LABRO/NR-ES e as empresas PETTRUS LTDA e a Guidoni Quartz.

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.

ANTUNES, L.B.; GADIOLI, M.C.B.; AGUIAR, M.C. **Desenvolvimento de rochas artificiais eco eficientes com resíduos de rochas ornamentais** = Development of artificial stones eco efficient with ornamental stone waste. In: ANAIS DA JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2020. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, p.111-115.

CHIODI FILHO, C. **Balanço das exportações e importações brasileiras de materiais rochosos naturais e artificiais de revestimento no 1º trimestre de 2022**. Disponível em: https://abirochas.com.br/wpcontent/uploads/2022/05/Informe_02_2022_Exportacoes_1_Trimestre.pdf. Acesso em: 19 de out. 2022.

TOPZSTONE. **Ficha Técnica**. Disponível em: https://www.topzstone.com/_files/ugd/cf6d90_e1bb893973a24ab5b9005204de890fbf.pdf. Acesso em: 27 de out. 2022.

UNE-EN 14617 – Piedra aglomerada. Métodos de ensayo. Parte 2: Determinación de la resistencia a flexión, 2008.

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.

Dinâmica molecular da interface dodecano-água: Impactos da estrutura do extratante

Molecular dynamics of the dodecane-water interface: Impacts of the extractant structure

Alexandre Moni Pereira

Bolsista PCI, Químico

Julio Cesar Guedes Correia

Supervisor, Químico Industrial, D. Sc.

Marcelo Mansur

Supervisor, Engenheiro Químico, D. Sc.

Resumo

Extratantes organofosforados desempenham um papel importante na extração, recuperação e purificação de metais presentes em minerais estratégicos. Propriedades interfaciais regem o mecanismo e a cinética dos processos citados. Usando modelagem molecular é possível caracterizar interfaces em diferentes métricas, mesmo as de difícil caracterização experimental. Compreender como uma variável afeta uma propriedade é essencial para o desenvolvimento de novos reagentes. Sendo assim, optou-se em avaliar o efeito da cadeia lateral de extratantes em propriedades interfaciais, como espessura e tensão interfacial e Concentração Micelar Crítica-CMC. Observou-se que cadeias laterais menos ramificadas promoviam um maior empacotamento e organização da camada de extratantes adsorvida, conseqüentemente diminuindo a tensão e espessura interfacial e aumentando a CMC.

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

Abstract

Organophosphorus extractants play an important role in the extraction, recovery, and purification of metals present in strategic minerals. Interfacial properties govern the mechanism and kinetics of the aforementioned processes. Using molecular modeling, it is possible to characterize interfaces in different metrics, even those of difficult experimental characterization. Understanding how a variable affects a property is essential for the development of new reagents. Therefore, we decided to evaluate the effect of the side chain of extractants on interfacial properties, such as thickness and interfacial tension, and Critical Micellar Concentration-CMC. We observed that least branched side chains promote greater packing and organization of the adsorbed extractant layer, consequently decreasing the tension and interfacial thickness and increasing the CMC.

Key words: 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 solução orgânica é um processo de separação que possui grande impacto científico e tecnológico, se destacando por seu aspecto sustentável e pela recuperação mesmo em baixas concentrações. A extração por solvente é aplicada na purificação e recuperação de diversos metais, seja de transição ou terras raras, na remediação de resíduos, entre outros (PREMADASA et al., 2022).

O estudo do efeito de extratantes nas interfaces líquido-líquido se mostrou uma tendência na busca para compreender e relacionar propriedades físicas e potencial de extração. Especialmente relacionados com o D2EHPA (ácido bis(2-etil-hexil) fosfórico), mostrado na Figura 1a, seja definindo atividade e relacionando com estrutura (RAATZ; KLAPPER, 2013), calculando estabilidade de membrana, relacionando concentração micelar crítica (CMC) e termoquímica, ou apenas caracterizando a interface (BISWAS; BANU; ISLAM, 2003). É nessa região que ocorre o primeiro contato entre metal e extratante, o que torna essencial a compreensão da interface. PREMADASA et al. (2022) avaliaram a organização do D2EHPA e de seu isômero de cadeia linear, DOP (ácido dioctil fosfórico) Figura 1b, na interface através de espectroscopia SFG e tensões interfaciais. Os resultados mostram um efeito da cadeia carbônica no empacotamento interfacial.

Utilizando modelagem molecular é possível obter informações detalhadas e avaliar propriedades e características físicas de um sistema através de modelos, termodinâmica estatística e mecânica clássica ou quântica. A avaliação da evolução de um sistema ao longo de um tempo definido por modelagem molecular é conhecida como dinâmica molecular (MD). Esta técnica é amplamente utilizada para caracterizar interfaces em métricas de difícil caracterização experimental, como estruturação de espécies, espessura e energia de formação da interface. Outras métricas como tensão interfacial (IFT) também podem ser obtidas.

1.1. Densidade e Espessura da Interface

Na modelagem molecular a obtenção da densidade auxilia não só na caracterização do sistema, como também na consolidação da metodologia. A obtenção de perfis de densidade habilita o estudo de propriedades interessantes como a espessura da interface e concentração pontual de uma molécula.

Para calcular a espessura da interface, são obtidos perfis de densidade para cada uma das moléculas do sistema em relação a direção Z. A espessura é normalmente definida pelo princípio 90-10, que consiste em medir a distância necessária para que a densidade de um grupo mude de 90% para 10% de seu valor. Num sistema com duas fases e um surfactante, dificilmente os valores de espessura da fase orgânica e aquosa convergem, sendo assim, utiliza-se a espessura total que consiste da distância entre o ponto que a solução aquosa possui 90% de sua densidade até o ponto em que a densidade da solução orgânica possui 90% do valor original (JIA et al., 2022).

A altura do pico de densidade do extratante está diretamente relacionada com a concentração do mesmo na interface, o estudo desse pico facilita a maior compreensão da organização na interface e também da concentração micelar crítica CMC.

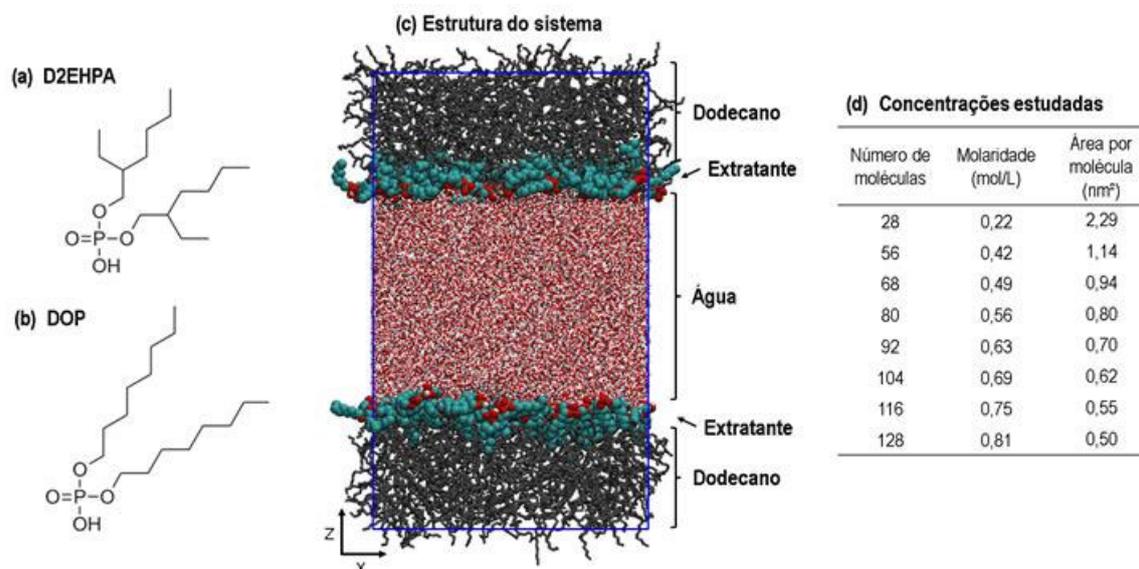


Figura 1. (a) e (b) fórmulas estruturais do D2EHPA e DOP, respectivamente. (c) Estrutura padrão do sistema interfacial água-dodecano com extratantes na interface. (d) Lista de concentrações avaliadas nesse trabalho.

1.2. Tensão Interfacial – IFT (γ)

A tensão interfacial está relacionada a orientação, estrutura e concentração dos extratantes na interface líquido-líquido. Uma menor tensão interfacial promove o contato das soluções e a captura do metal envolvido, entretanto uma tensão baixa demais dificulta a separação das fases. Em MD a tensão é obtida através da diferença de força normal entre o tensor perpendicular as interfaces e os restantes. Para superfícies perpendiculares ao plano Z, como ocorre em nosso sistema (Figura 1) a IFT é obtida a partir da Equação 1 (FU *et al.*, 2022).

$$\gamma = \frac{L_z}{2} \left(P_{zz} - \frac{P_{xx} + P_{yy}}{2} \right) \quad (1)$$

Onde P_{zz} , P_{xx} e P_{yy} são as pressões em cada uma das direções e L_z é o tamanho do sistema na direção Z.

2. Objetivos

Avaliar o efeito dos radicais hidrocarbônicos em extratantes (D2EHPA e DOP) utilizados na extração por solventes, além de aplicar modelagem molecular na obtenção de propriedades de interfaces líquido-líquido, mais especificamente no sistema dodecano-água.

3. Metodologia Computacional

Modelos otimizados dos extratantes D2EHPA e DOP, além do solvente dodecano foram obtidos pelo *Automated Topology Builder (ATB) database* (MALDE et al., 2011) juntamente com os parâmetros para o campo de força GROMOS. O modelo de água selecionado foi o SPCe. Diferentes sistemas foram então construídos utilizando o *packmol* (MARTINEZ et al., 2009). Caixas de simulação de $L_x = L_y = 8\text{nm}$ foram construídas contendo, $L_z=6\text{nm}$ contendo 12700 moléculas de água, $L_z=2*3\text{nm}$ contendo 1016 moléculas de dodecano e $L_z=2*1\text{nm}$ em cada interface água-dodecano do extratante em diferentes concentrações, segundo a Figura 1. Em seguida, os sistemas foram submetidos a seguinte metodologia computacional:

- Minimização de energia utilizando o método descendente de maior inclinação;
- Termalização de 200 ps de simulação NVT utilizando o termostato *velocity rescale*;
- Restringindo as arestas nas direções x e y foi realizada então uma simulação NPT semisotrópica equilibrando o volume ao longo de 800ps, mantendo o termostato e utilizando o barostato de Berendsen com pressão padrão 1 atm; e
- Uma nova simulação com 10ns, NVT com o termostato Nose-Hoover com passo 2fs foi realizada visando gerar dados estatísticos representativos.

Por fim os resultados foram analisados pelas seguintes métricas: Tensão Interfacial, Espessura da interface, Pico de densidade do extratante na interface.

4. Resultados e Discussão

A Figura 2 mostra os perfis de densidade ao longo da coordenada Z para os sistemas com 28 e 128 moléculas de extratante, sendo eles o mais diluído e o mais concentrado respectivamente. Não há grandes diferenças entre os perfis de mesma concentração em extratantes diferentes, eles divergem apenas na altura dos picos do extratante, que será destacada a seguir. Quando se comparam diferentes concentrações as diferenças são óbvias: Há um aumento na espessura da interface, destacada pelas faixas cinza na figura, e um crescimento e alargamento dos picos laranja, relacionado com a maior concentração de extratantes na interface e na solução. A espessura cresce linearmente com a quantidade de moléculas adicionadas, para o D2EHPA os valores variam de 1.01 nm até 2.42 nm, já para o DOP de 0.96 nm até 2.25 nm.

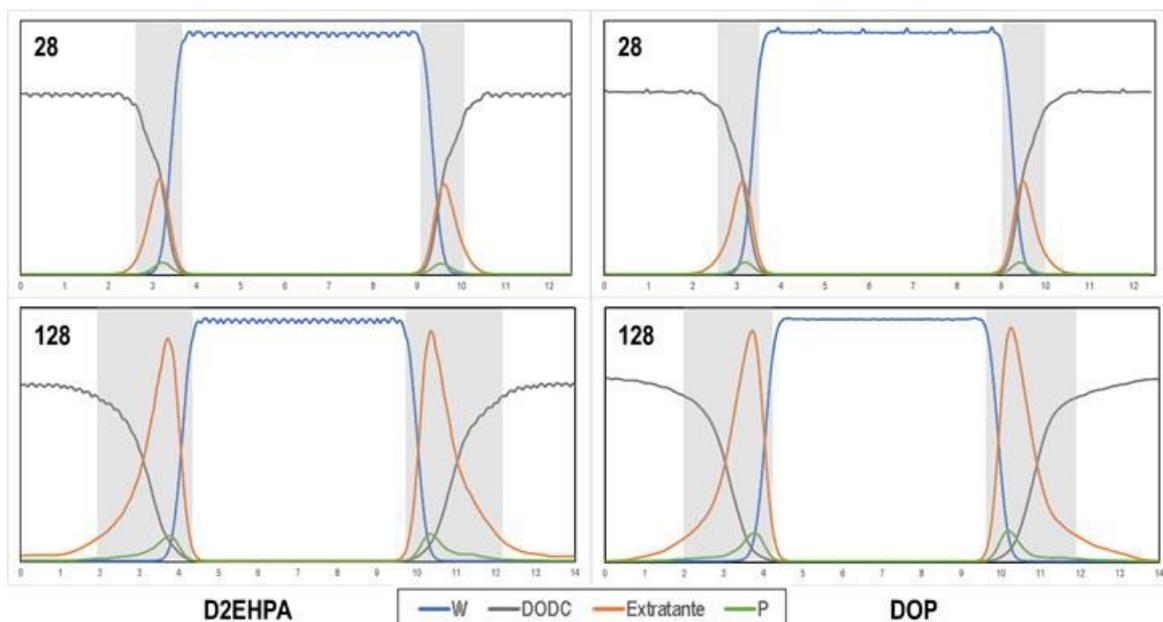


Figura 2. Perfis de densidade em z para o sistema Água (W), Dodecano(DODC),Extratante (D2EHPA-DOP). P – Fósforo.

A altura dos picos de P (fósforo) foram plotadas contra a quantidade de moléculas inicial, o gráfico é apresentado na Figura 3b. Ocorre uma mudança no comportamento das curvas em determinada concentração, destacada pelas linhas tracejadas que são ajustes lineares dos valores antes e depois da mudança. A intercessão dos ajustes é tipicamente identificada como a CMC – Concentração Micelar Crítica. A concentração do DOP na interface é maior que a do D2EHPA ao longo de toda varredura, o radical normal (não ramificado) promove uma melhor compactação e empacotamento das substâncias na interface. Em oposição, a cadeia ramificada do D2EHPA requer uma maior área por molécula, tendo efeitos não só na concentração interfacial, como também na espessura da interface, tornando-a maior, e na tensão interfacial.

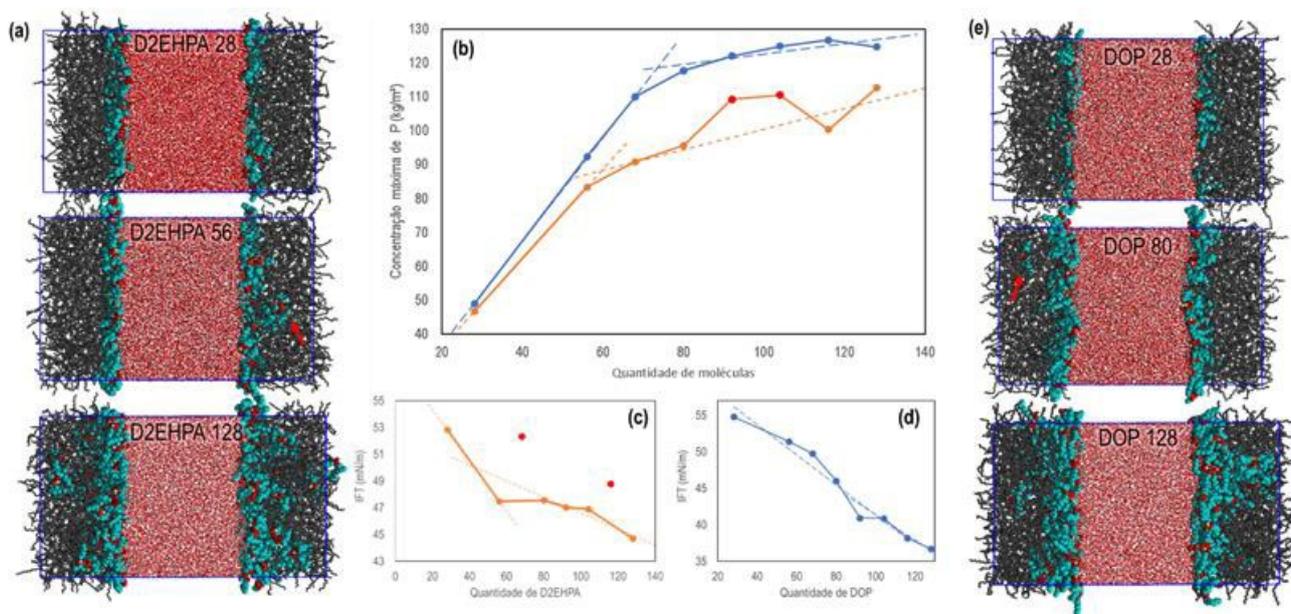


Figura 3. (a) e (e) Sistemas pós simulação dos extratantes D2EHPA e DOP respectivamente; (b) Concentração de P na interface; (c) e (d) IFT teórica dos D2EHPA e DOP. Curvas: D2EHPA-Laranja, DOP-Azul, *Outliers*-Vermelho, e Ajustes- Tracejado.

A partir das simulações foram obtidas as tensões interfaciais, primeiro de um sistema sem surfactantes (dodecano-água) a fim de consolidar a metodologia. Nesse sistema foram utilizados a mesma quantidade de moléculas descritas na metodologia, excluindo apenas o extratante. A IFT obtida na simulação foi 54 mN/m e está de acordo com a literatura, que é 52,55 mN/m (ZEPPIERI; RODRÍGUEZ; LÓPEZ DE RAMOS, 2001). A Figura 3 (c) e (d) mostra os valores de tensão obtidos para os sistemas com surfactantes, há uma tendência de diminuição da tensão com o aumento da concentração, como esperado. Os valores de D2EHPA estão no mesmo intervalo que o trabalho experimental de (BISWAS; BANU; ISLAM, 2003).

Diferente do sistema dodecano-água, os sistemas com surfactantes deveriam possuir íons solúveis e extratantes ionizados de acordo com o pH, tais características foram omitidas da simulação visando avaliar apenas o efeito da cadeia carbônica, fazendo com que os valores obtidos apenas indiquem os experimentais, sem reproduzi-los perfeitamente. Dito isso, observa-se que o D2EHPA foi capaz de diminuir a IFT inicial de 54 mN/m para um valor mínimo de 44,6 mN/m já o DOP alcançou o valor de 36,7 mN/m. Foram realizados ajustes a fim de definir a CMC.

Estruturas equilibradas dos sistemas são mostradas na Figura 3 (a) e (e) dos sistemas mais diluído (28), mais concentrado (128) e no primeiro em que há transporte de dímeros para a fase orgânica: 56 para o D2EHPA e 80 para o DOP. O que indica que a CMC está próxima dos sistemas 56 e 80 para o respectivo extratante. A intercessão dos ajustes do Pico de concentração de P e da tensão interfacial foram 60 e 43 para o D2EHPA e 73 e 98 para o DOP. A diferença entre os valores pode indicar que o sistema precisa evoluir mais, por isso simulações mais longas (tempo > 10ns) serão realizadas visando diminuir o erro e remover *outliers*. Invariavelmente, todos os resultados indicam uma maior CMC do DOP em relação ao D2EHPA, sendo este, a

maior diminuição da IFT e uma menor espessura interfacial os principais efeitos da cadeia carbônica normal. Concentrações entre 28-56 moléculas de D2EHPA estão sendo realizadas dado o indicativo de que a CMC possa estar nesse intervalo.

5. Conclusões

Foi avaliado, por diferentes métricas, o efeito da mudança de radical carbônico de extratantes utilizados na extração por solvente (D2EHPA e DOP) em propriedades interfaciais. Utilizando Modelagem Molecular foram medidas, espessura e tensão interfacial, perfis de densidade e se calculou a Concentração Micelar Crítica. A espessura (menor) e o perfil de densidade (maiores picos) mostraram um maior empacotamento da camada de adsorção interfacial do extratante de cadeia carbônica linear, que foi posteriormente reforçada com os valores de CMC. Segundo LIU et al. (2017), o empacotamento possibilita uma maior diminuição da IFT o que foi também observado nas simulações. Numa ótica voltada para a extração por solventes, a cadeia ramificada seria uma escolha melhor, visto que a maior espessura da interface promove o contato metal-extratante e uma menor IFT proporciona mais facilidade ao separar as fases orgânica e aquosa.

6. Agradecimentos

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

7. Referências Bibliográficas

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.

FU, Lipei et al. Molecular dynamics simulation of enhancing surfactant flooding performance by using SiO₂ nanoparticles. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 367, 2022.

JIA, Jihui et al. Molecular Dynamics Study on Performance of Olefin Sulfonate at the Decane–Water Interface: Effect of Molecular Architecture. **Fuel**, [s. l.], v. 308, 2022.

LIU, Zi Yu 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, Alpeshkumar 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, Uvinduni 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, Simone; KLAPPER, Peter. Using interfacial tension measurements to analyze the mechanism of zinc extraction with D2EHPA. **Hydrometallurgy**, [s. l.], v. 134-135, p. 19-25, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.01.007>.

ZEPIERI, Susana; RODRÍGUEZ, Jhosgre; LÓPEZ DE RAMOS, A.L. Interfacial tension of alkane + water systems. **Journal of Chemical and Engineering Data**, [s. l.], v. 46, n. 5, p. 1086-1088, 2001.

Configuração do ultrassom para a avaliação de pedras do patrimônio do Rio de Janeiro: estudo preliminar

Ultrasound configuration to assess heritage stones from Rio de Janeiro: preliminary study

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

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

Resumo

O ultrassom mede a velocidade de ondas que atravessam um material, pelo tempo de transmissão entre o transdutor emissor e o receptor. É muito utilizado na avaliação do estado de alteração das rochas no patrimônio edificado, pois pode ser utilizado *in situ* e é uma técnica não-destrutiva. Esse trabalho propõe comparar os resultados obtidos com dois tipos de transdutores (plano e exponencial) e diferentes ganhos (amplificação do sinal) nas rochas mais utilizadas no patrimônio do Rio de Janeiro, o Leptinito e o Gnaiss Facoidal. Mediante a análise de ao redor de 7.000 medições chegou-se à conclusão de que o transdutor com os resultados mais estáveis é o plano e, por isso recomenda-se sua utilização, sempre que a superfície do monumento o permita, com amplificação de 5 ou 10. Quando o exponencial tiver que ser utilizado, os ganhos de 50-100 para o Leptinito e 100-200 para o Gnaiss Facoidal permitirão correlacionar as velocidades medidas com as obtidas com os planos.

Palavras-chave: velocidade ultrassônica, Leptinito, Gnaiss Facoidal, transdutor; ganho.

Abstract

Ultrasound is an equipment capable of measuring sound waves velocity traversing a material, through transmission time between transducers (flat or exponential). This analysis allows us to compare differences in speed of sample materials in different decay states, and is widely used in heritage stones evaluation, as it can be used *in situ* and it is a non-destructive technique. This work proposes to compare the results obtained with two types of transducers and different gains (signal amplification) for the most typical heritage stones of Rio de Janeiro, Leptinito and Facoidal Gneiss. Through the analysis of around 7,000 measurements it was concluded that the transducer with the most stable results is the plane type and, therefore, its use is recommended, whenever the surface of the monument allows it, with amplification of 5 or 10. When the exponential has to be used, the gains of 50-100 for leptinito and 100-200 for Facoidal Gneiss will allow correlating the measured velocities with those of the planes.

Key words: ultrasound speed; Leptinito Gneiss; Facoidal Gneiss; transducer; gain.

1. Introdução

Um dos aspectos da conservação de monumentos é o mantimento de sua integridade, ou seja, não é possível extrair amostras para trabalhar no laboratório ou realizar ensaios destrutivos. Uma técnica não destrutiva muito usada para a avaliação da integridade de materiais de construção, como as rochas ornamentais, e que possui a grande vantagem de ser utilizada tanto em laboratório quanto in situ, é a medição da velocidade de ondas ultrassônicas. Também serve para medir a profundidade de descontinuidades superficiais, e a espessura de materiais diferentes. Em consequência é de grande utilidade para o diagnóstico de rochas do patrimônio. Existem três tipos de ondas sonoras que podem se propagar numa massa sólida: ondas de superfície que se propagam de forma elíptica à direção da viagem, sendo as ondas mais lentas; ondas transversais, em que a onda se desloca em um ângulo reto à direção de propagação, sendo mais rápidas; e ondas longitudinais, as quais se propagam na mesma direção da viagem, sendo as mais rápidas e mais utilizadas em análises de ultrassom (MORAIS et al., 2017). O ultrassom é um equipamento capaz de determinar a velocidade de propagação das ondas a partir do tempo de transmissão e a distância entre os transdutores (emissor e receptor). Existem vários tipos de medição (CEN, 2004): transmissão direta (transmissor e receptor em lados opostos da amostra); transmissão semidireta (os transdutores em lados adjacentes da amostra); e transmissão indireta (os transdutores no mesmo lado da amostra). Há diferentes tamanhos e frequências (normalmente para rochas, entre 24 kHz e 200 kHz) de transdutores. Os transdutores mais utilizados, neste tipo de aplicação, apresentam uma área de contato plana, de entre 3 e 5 cm de diâmetro, popularmente chamados de normais ou planos, mas apresentam o inconveniente de não poder serem usados em objetos do patrimônio que têm superfícies rugosas ou formas arredondadas ou desniveladas. Nesse caso, utilizam-se transdutores chamados exponenciais, com área de contato pequena, de 4 mm. O equipamento conta com um amplificador da saída do sinal que facilita a leitura de sinais fracos ou difíceis de receber, caso dos transdutores exponenciais. No entanto, nos trabalhos do LACON observou-se que os resultados obtidos com os transdutores exponenciais são frequentemente inferiores aos dos transdutores normais nas mesmas rochas e condições, inclusive utilizando amplificação (ganho) com os exponenciais.

2. Objetivos

A proposta do presente trabalho é encontrar uma configuração de medição para os transdutores exponenciais que permita correlacionar os resultados com os dos transdutores normais para as duas principais rochas do patrimônio do Rio de Janeiro: o Gnaiss Facoidal e o Leptinito.

3. Material e Métodos

A análise foi feita dentro do Laboratório de Conservação e Alterabilidade de Materiais de Construção (LACON), pelo método de medição direta em três amostras de Leptinito e três de Gnaiss Facoidal, paralelepípedicas, de 7 cm x 7 cm x (14 - 16) cm, em três direções ortogonais entre si. Para o Leptinito, a velocidade das ondas foi medida no sentido quase paralelo à foliação e quase perpendicular, de acordo ao como as amostras se

apresentavam. Já para o Gnaisse Facoidal, as medições foram realizadas no sentido paralelo e perpendicular à foliação. Foi utilizado o ultrassom Pundit PL-200, da marca PROCEQ, e transdutores planos e exponenciais, de 54kHz de frequência. Em cada direção foram feitas 50 medições, com ganhos de 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, e 200, e 10 medições para o ganho 500 (por conta do alto ruído gerado nesse ganho), totalizando mais de 7.000 medições. Os dados obtidos foram tratados estatisticamente e os outliers determinados pelo método do intervalo interquartilico.

4. Resultados e Discussão

Observou-se que a velocidade medida, para ambos os transdutores e materiais aumenta com o ganho, com menor variação à medida que o ganho é maior e que, como esperado, e há correlação linear entre os resultados dos normais e os exponenciais. Considerou-se que a medição da velocidade era estável quando a diferença era inferior a 150 m/s. Com o transdutor exponencial, a estabilização da velocidade acontece entre os ganhos 50 e 100 tanto para o Leptinito quanto para o Gnaisse Facoidal. Com o transdutor plano, porém, a estabilidade ocorre entre os ganhos 5 e 10. Pode-se então observar que o transdutor que apresenta os resultados mais confiáveis é o plano, pelo fato de suas medições se estabilizarem em ganhos pequenos conferindo a ele uma maior confiabilidade em seus resultados. A melhor correlação encontrada, para o Leptinito, foi entre o plano com ganho 5-10 e o exponencial com ganho 50-100 ($R^2 \approx 0,85$). Para o Gnaisse Facoidal a melhor correlação foi de ganho 5-10 para o plano e 100-200 para o exponencial ($R^2 \approx 0,90$).

5. Conclusões

O transdutor plano apresenta resultados mais confiáveis que o exponencial, estáveis a partir de ganhos pequenos. Por isso, recomenda-se utilizá-lo sempre que possível com ganho entre 5 e 10. Quando o uso do exponencial for necessário, pela rugosidade ou forma do monumento, ganhos entre 50 e 100 para o Leptinito e entre 100 e 200 para o Gnaisse Facoidal “são os mais recomendáveis por serem correlacionáveis com os dos planos”

6. Agradecimentos

Agradeço à supervisora Nuria Castro pela orientação e auxílio nas análises, e à equipe do LACON e ao CETEM pelo suporte e infraestrutura, ao CNPq pela bolsa.

7. Referências Bibliográficas

MORAIS, Douglas; RODRIGUES, Daniel Lyra; POSSANI, Diego; CORREIA, Fabio Conte. **Ondas Ultrassônicas: teoria e aplicações industriais em ensaios não-destrutivos**. Revista Brasileira de Física Tecnológica Aplicada, [S. l.], v. 4, n. 1, p. 16-33, mai./jun. 2017.

CEN. EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. 23 August 2004. **EN 14579**: Natural stone test methods - Determination of sound speed propagation, [S. l.], 1 out. 2004.

Planejamento da produção de materiais de referência de alumina

Planning the production of alumina reference materials

Carla de Matos Ribeiro

Bolsista PCI, Química, M. Sc.

Maria Alice Cabral de Goes

Supervisora, Eng. Metalúrgica, D. Sc.

Resumo

A alumina ou óxido de alumínio (Al_2O_3) é uma substância cristalina branca ou quase incolor, obtida a partir do processamento do minério bauxita através de operações químicas pelo processo Bayer. A produção de material de referência de alumina no CETEM, envolve o planejamento detalhado todas as atividades e contempla as seguintes etapas: i) da escolha do material; ii) identificação das propriedades de interesse, químicas e físicas, a serem caracterizadas; iii) identificação dos procedimentos de medição adequados para os estudos de homogeneidade e caracterização; e iv) identificação dos laboratórios para participar dos estudos de homogeneidade e caracterização. Uma das principais propriedades físicas a serem caracterizadas nos materiais de referência de alumina é índice de atrito, por ser considerado um importante parâmetro para a caracterização da alumina e diretamente ligados à sua qualidade, pois a quebra do material pode influenciar negativamente nas operações de fundição e manuseio.

Palavras-chave: material de referência; alumina; índice de atrito.

Abstract

Alumina or aluminum oxide (Al_2O_3) is a white or almost colorless crystalline substance, obtained from the processing of bauxite ore through chemical operations by the Bayer process. The production of alumina reference material at CETEM involves detailed planning of all activities and includes the following steps: i) choosing the material; ii) identification of the properties of interest, chemical and physical, to be characterized; iii) identification of appropriate measurement procedures for homogeneity and characterization studies; and iv) identification of laboratories to participate in homogeneity and characterization studies. One of the main physical properties to be characterized in alumina reference materials is the attrition index, as it is considered an important parameter for the characterization of alumina and is directly linked to its quality, since the breakage of the material can negatively influence the casting operations and handling.

Key words: reference material; alumina; attrition index.

1. Introdução

A alumina, também conhecida como óxido de alumínio (Al_2O_3), é uma substância cristalina branca ou quase incolor, considerada a principal matéria prima para a produção do alumínio, mas também pode ser empregada como material abrasivo, revestimento de fornos, produtos cerâmicos, material refratário, agente ativo no processamento químico, pigmentos, vidro, entre outros.

Sua diversidade de aplicações está relacionada às suas numerosas propriedades: químicas (é considerada resistente à maioria dos reagentes químicos), mecânicas (elevada dureza), elétricas (elevada resistividade elétrica), térmicas (elevada temperatura de fusão, baixa condutividade térmica) e físicas (a força, resistência à fadiga e à fratura, dependem do tamanho do grão, da porosidade e da pureza, também apresenta um baixo coeficiente de atrito devido a sua elevada umectação superficial) (ALVES, 2017; POPAT e DESAI, 2013).

A quebra da alumina é um problema significativo para os produtores de alumina, pois quando a alumina é considerada fraca, pode acarretar na dificuldade de manuseio de materiais, perda excessiva do produto e até problemas ambientais. Ao ser manuseado nas refinarias ou até mesmo nas fundições, a alumina passa por diferentes tipos de impactos, o que pode acarretar diferentes mecanismos de quebra das partículas. (KRISTIANSEN et al., 2012). O índice de atrito e o tamanho das partículas são importantes parâmetros que estão diretamente ligados à qualidade da alumina. Trata-se de uma medida empírica utilizada para avaliar a resistência de uma alumina à ruptura mecânica.

A caracterização química das impurezas presentes na alumina faz-se necessária, pois no processo Bayer, a produtividade e qualidade da alumina são afetadas por diferentes variáveis do processo, como por exemplo, as impurezas presentes no licor que tendem a desacelerar o crescimento e/ou aglomeração na etapa de precipitação (MORENO, 2020).

O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é acreditado como produtor de material de referência certificado - MRC de minérios e minerais, em conformidade com a ISO 17034 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2016), pela American Association for Laboratory Accreditation - A2LA, tendo mantido sua acreditação desde junho de 2011 (CETEM, 2021). A produção de material de referência - MR de alumina é um dos projetos do Programa de Materiais de Referência Certificados - PMRC para o período 2023-2026.

O planejamento detalhado de todas as atividades é a primeira etapa da produção de um material de referência e deve ser elaborado de modo que envolva todo o processo até sua certificação e engloba as etapas: i) da escolha do material; ii) identificação das propriedades de interesse, químicas e físicas, a serem caracterizadas; iii) identificação dos procedimentos de medição adequados para os estudos de homogeneidade e caracterização; e iv) identificação dos laboratórios para participar dos estudos de homogeneidade e caracterização. (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2017).

2. Objetivos

O presente trabalho tem por objetivo discutir o planejamento da produção de material de referência de alumina.

3. Material e Métodos

A amostra corresponde a um lote de aproximadamente 600 kg de alumina, granulometria natural, conforme recebida, da Região de Alumínio, localizado no Estado de São Paulo, fornecida pela Companhia Brasileira de Alumínio - CBA.

A princípio, dentre as propriedades químicas de interesse selecionadas para serem determinadas na caracterização dos MR de alumina estão alguns óxidos como: CaO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, Ga₂O₃, Li₂O, MgO, MnO, P₂O₅, SiO₂, Na₂O, TiO₂, V₂O₅ e ZnO. As técnicas analíticas normalmente utilizadas pelos laboratórios para a análise química dos contaminantes contidos na amostra são descritas como: XRF, INAA, ICP-OES, ICP-MS, ICP-AES e AAS. Essas técnicas consistem em uma etapa de pré-tratamento da amostra seguida da determinação para uma faixa de trabalho específica. O pré-tratamento da amostra é uma etapa fundamental na preparação de uma amostra e deve ser considerado ao selecionar um método analítico.

Um importante parâmetro físico a ser caracterizada na alumina é o índice de atrito (IA). O método padrão empregado para calcular o índice de atrito é descrito na norma ISO 17500 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2006). Este método é dividido em duas etapas: i) calibração do fluxo; e ii) leitura da amostra ensaio de alumina.

1) Calibração do fluxo

A vazão de calibração (F_c) necessária para produzir o valor do índice de atrito de referência deve ser determinada usando várias porções de alumina de referência. Para isso, deve-se determinar a fração de tamanho percentual + 45 μm de acordo com a norma AS 2879.6 (AUSTRALIAN STANDARD, 1995) e pesar seis porções de 50 g \pm 0,5 g da alumina de referência. A primeira porção da amostra de alumina de referência deve ser atritada, de acordo com a Figura 1, usando uma vazão nominal de saída na faixa de 5 l/min a 8 l/min.

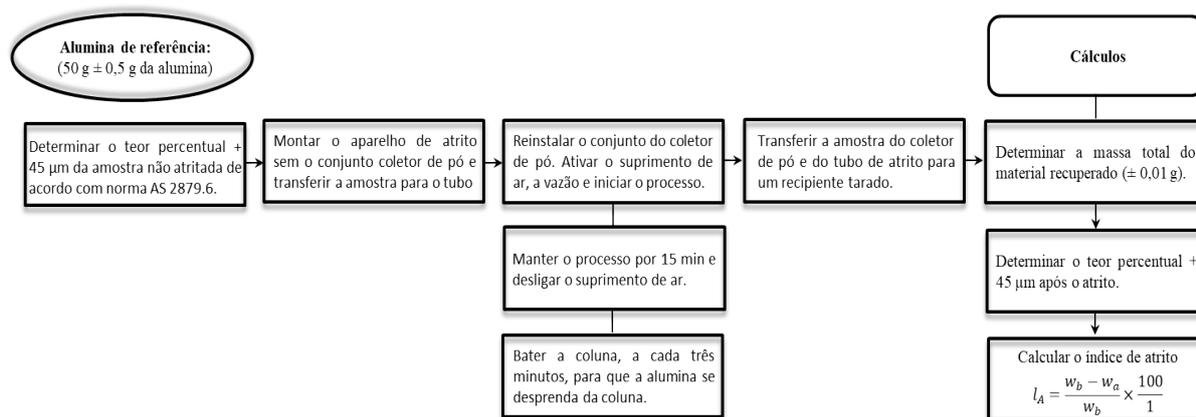


Figura 1. Procedimento para determinar o índice de atrito da alumina de referência ou amostra teste de alumina (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2006).

Na fórmula, descrita no fluxograma acima, temos que: IA é o índice de atrito; w_b é a porcentagem da fração de massa de + 45 μm antes do atrito; w_a é a porcentagem da fração de massa de + 45 μm após o atrito.

Com o resultado do ensaio da primeira amostra, deve-se atritar mais três porções da alumina de referência em diferentes taxas de fluxo, de modo que os valores do índice de atrito calculado sejam maiores e menores que o valor de referência recomendado e a diferença entre a vazão mínima e máxima esteja entre 1,0 l/min a 3,0 l/min. Após, a determinação da fração de tamanho percentual + 45 μm , de acordo com a norma AS 2879.6 (AUSTRALIAN STANDARD, 1995) é calculado o índice de atrito de cada porção.

Um gráfico do índice de atrito *versus* a vazão deve ser plotado para as quatro porções da alumina de referência já atritadas incluindo uma linha de tendência linear, adicionando-se barras de erro do eixo “y” de 5% em relação aos dados. Caso, alguma barra de erro não cruzar com a linha de tendência, deve-se repetir a análise para a taxa de fluxo específica e com o gráfico, determinar a vazão calibrada (F_c) necessária para obter o índice de atrito da alumina de referência.

Por fim, as duas últimas porções da alumina de referência devem ser atritadas, em duplicata, na vazão de calibração, e proceder o cálculo da fração de tamanho percentual + 45 μm , bem como do índice de atrito de cada porção. A média destes resultados indicará o valor de índice de atrito de referência.

II) Amostra de ensaio de alumina

Para esta etapa, uma porção da amostra de ensaio, 50 g \pm 0,5 g de alumina, é atritada com o uso de jato de gás em velocidade alta, em condições controladas, usando a vazão de calibração calculada anteriormente no aparelho de índice de atrito. A distribuição do tamanho das partículas é medida antes e depois do atrito. O índice de atrito é a diminuição percentual relativa na fração + 45 μm sob condições de ensaio específicas. O procedimento do ensaio é descrito na Figura 1.

O planejamento experimental para a caracterização química do MR de alumina envolve a realização de medição de cada propriedade de interesse, em quintuplicada, realizadas em condições de precisão intermediária, pelo método analítico escolhido pelo laboratório. Já para o parâmetro de índice de atrito, uma unidade de MR será enviada para cada laboratório para realização de medições em triplicata em condições de precisão intermediária.

4. Resultados e Discussão

Após uma busca nos *websites* dos produtores de MRC geoquímicos foram encontrados alguns MRC de alumina, produzidos pelo National Institute of Standards and Technology – NIST, Bundesanstalt für Material forschung und – prüfung - BAM, Testing Technology Co., Ltd - NCS, Aluminium Limited of Canada - ALCAN, Institute for Reference Materials and Measurements - IRMM, Geological Survey of Japan – GSJ e Fluxana. Os certificados dos MRC de alumina, disponíveis no mercado, apresentam valores certificados e informativos para algumas das propriedades químicas e físicas. A Tabela 1 apresenta os produtores, os códigos dos MRC e respectivas massas da unidade.

Tabela 1. Materiais de referência certificados de alumina disponíveis no mercado.

Produtor	MRC de Alumina	Massa
ALCAN	ALU-04; ALU-06; ALU-07; ALU-08; ALU-10; ALU-11; ALU-12.	100 g
BAM	Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃) - Substância Pura N° . 2	100 g
FLUXANA	FLX-139	50 g
GSJ	JCRM T034; R035 e R036	50 g
IRMM	BCR-169; BCR-170*; BCR-171**	60 g /58 g* / 50 g**
NCS	NCS DC 62107*; DC 91025; DC 91026; DC 91027; DC 91028; DC 91029	20 g* /50 g
NIST	SRM 699	60 g

Dentre os MRCs de alumina disponíveis no mercado, apenas o produtor ALCAN certificou o parâmetro de índice de atrito além dos contaminantes. O valor certificado, sua incerteza e o método de análise usado para determinar a propriedade de índice de atrito na alumina são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores certificados para o parâmetro de índice de atrito em alumina.

Produtor	MRC	Valor atribuído (%)	Desvio Padrão (%)	Método
Alcan International (ALCAN)	ALU-04	15,5	2,2	Alcan SM 1390
	ALU-07	9,5	2,5	
	ALU-08	19,2	2,3	
	ALU-10	30,7	1,9	
	ALU-11	11,2	1,6	
	ALU-12	27,2	1,1	

A quantidade de MRC de alumina disponíveis no mercado para o parâmetro de índice de atrito ainda é pequena quando comparada as demais parâmetros químicos. Devido ao índice de atrito ser considerado um importante parâmetro na caracterização da alumina e diretamente ligados à sua qualidade, faz-se necessário à produção de novos MRC de alumina para este parâmetro. Os MRCs de alumina podem ser usados pelos laboratórios para avaliar a precisão e a eficácia de seus métodos químicos de análises e também para a calibração do instrumento quanto à análise instrumental.

Em relação à massa da amostra, a maioria dos produtores disponibilizam MRCs de alumina em frascos de vidro com massa entre 50 g e 60 g para os MRC com parâmetros químicos e 100 g para MRC com parâmetro de índice de atrito. No entanto, levando em consideração que de acordo com a norma ISO 17500, para a calibração do aparelho de índice de atrito, são necessários aproximadamente 300 g do material, o CETEM visa disponibilizar as unidades de MRC de alumina com uma massa de aproximadamente 700 g de material em pó, embalado a vácuo em pouche, revestidos com PET+alumínio+PE.

O tamanho da partícula ou granulometria é uma característica fundamental dos materiais em pó. A medição é considerada uma etapa básica na produção, aplicação e investigação dos materiais e pode ser realizada de acordo com diferentes parâmetros como, número, comprimento, área, volume e massa. A análise da distribuição

do tamanho das partículas é determinada como porcentagem do número de partículas em uma faixa de tamanho específico quando comparado com o número total de partículas

Normalmente, para as análises químicas, os laboratórios utilizam o material com tamanho de partícula < 0,075 mm. Entretanto, esta granulometria não condiz com a realidade utilizada nas refinarias para as análises de índice de atrito, uma vez que a granulometria empregada é proveniente do processo de extração da bauxita, ou seja, tamanho de partícula natural. Este é um fator de deve ser levado em conta ao preparar um MR de alumina. Para satisfazer os dois parâmetros (químico e físico), uma alternativa seria produzir o material com a granulometria natural, deixando a critério dos laboratórios procederem à moagem até a granulometria necessária.

Quatorze laboratórios da indústria da alumina foram identificados para participar do programa interlaboratorial de certificação dos parâmetros químicos e dez laboratórios para o parâmetro físico de índice de atrito, sendo que para este último, os laboratórios participantes deverão seguir o método descrito na norma ISO 17500. Além disso, os laboratórios deverão utilizar o mesmo MRC de alumina para a calibração do aparelho, com o objetivo de evitar qualquer interferência nas análises. E para isso, o CETEM, coordenador da comparação interlaboratorial, entrará em contato com os laboratórios participantes a fim de verificar a disponibilidade de MRC nos laboratórios. Caso contrário, uma possibilidade é o responsável pelo programa, comprar os MRCs de alumina e distribuir para cada laboratório participante, o que acarretaria no elevado custo do programa interlaboratorial. Assim sendo, é importante que as informações sejam obtidas durante o planejamento para verificar se seria viável economicamente para o produtor caracterizar o parâmetro de índice de atrito no MR de alumina. A tabela 3 apresenta a lista com os laboratórios identificados para participar da caracterização química e física.

Tabela 3. Laboratórios para caracterização química e física do MR de alumina.

Laboratório	Óxidos	Índice de Atrito
Companhia Brasileira de Alumínio - CBA	X	X
Alcoa Alumínio S/A – Fábrica de Alumínio	X	X
L.A Teixeira	X	
ALS Geochemistry	X	
Consórcio de Alumínio do Maranhão – Alumar	X	X
Hydro Alurnorte	X	X
Centro de Tecnologia Mineral	X	
Alcoa Pinjarra Refinery	X	X
Alcoa Kwinana Alumina Refinery	X	X
Alcoa Wagerup Refinery	X	X
Alcoa Alumina San Ciprian	X	X
Jamalco	X	X
UC Rusal alumina Jamaica	X	X
Instituto de Tecnología Cerámica	X	

5. Conclusões

O CETEM pretende certificar um lote de material de referência de alumina, que já se encontra homogeneizado e dividido em unidades de MR com, aproximadamente, 700 g de material em pó, embalado a vácuo em pouche, revestidos com PET+alumínio+PE. A produção desse MR demanda um planejamento detalhado de todo o processo e envolve as etapas de seleção: das propriedades de interesse, dos procedimentos de medição e dos laboratórios para participar da comparação interlaboratorial de caracterização desses materiais. Devido aos poucos MRC disponível para o parâmetro de índice de atrito e também por ser considerado um importante parâmetro na caracterização da alumina e diretamente ligados à sua qualidade, faz-se necessário à produção de novos MRC de alumina. As informações obtidas neste trabalho irão auxiliar a equipe do Programa Material de Referência Certificado do CETEM – PMRC na produção e certificação dos materiais de referência de alumina.

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

ALVES, A.C. **Estudo da obtenção e caracterização de alumina α nanoparticulada via íntese química e tratamento térmico convencional**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciências e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2017.

AUSTRALIAN STANDARD. **AS 2879.6:1995**. Alumina - Determination of the mass distribution of particle sizes using electroformed sieves. Australia: AS, 1995.

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

POPAT, K.C.; DESAI, T.A.B. Alumina. Third Edition. UK: Elsevier: Oxford, 2013. Part One, **Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine**, p.162-166.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO. **ISO 17500:2006**. Aluminium oxide used of the production of primary aluminium – Determination of attrition index. Switzerland: ISO, 2006.

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

_____. **ISO GUIDE 35:2017**. Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability. Switzerland: ISO, 2017.

KRISTIANSEN, L.T; PRYTZ, A.K; TVETEN, E. **Development of a rapid method for progressive attrition testing of alumina**. Proceedings of the 9th International Alumina Quality Workshop. Perth, Australia, 2012, p.326-330.

MORENO, R.A. **Purificação do licor Bayer: remoção de impurezas orgânicas e inorgânicas para aumento da produtividade e tratamento dos resíduos gerados neste processo**. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.

Comparação da digestão do Ferro em minério de ferro usando sistema fechado (micro-ondas e HPA-S) e sistema aberto (chapa de aquecimento)

Comparison of iron digestion in iron ore using closed system (microwave and HPA-S) and open system (heating plate)

Caroline Diniz Valente Corrêa

Bolsista do Programa de Capacitação Institucional, Técnica em Química

Arnaldo Alcover Neto

Supervisor, Doutor em Química

Manuel Castro Carneiro

Co-supervisor, Doutor em Química

Resumo

Devido à importância do minério de ferro para economia do país, a digestão ácida para determinação dos teores de ferro tem despertado grande interesse em muitos laboratórios analíticos, e uma variedade de procedimentos têm sido publicadas para a determinação de ferro, já que o procedimento tradicional é laborioso requerendo tempo de análise. Para avaliar a eficiência de dois procedimentos analíticos, foram realizadas três digestões ácidas, uma em sistema fechado (forno micro-ondas), outra em sistema também fechado Digestor de alta pressão e temperatura – High Pressure Asher (HPA-S), e outro em um sistema aberto (chapa de aquecimento). Os três procedimentos apresentam vantagens e desvantagens: o micro-ondas e o HPA-S evitam a perda de elementos e compostos voláteis, porém têm limitação de massa de amostra, enquanto a chapa de aquecimento é mais simples e requer menos capacitação em instrumentação analítica, porém mais laborioso em comparação com os dois sistemas fechados. O analito Fe foi quantificado por duas técnicas de determinação: Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) e Espectrometria por Absorção Atômica.

Palavras-chave: ferro, digestão ácida, micro-ondas, HPA-S e chapa de aquecimento, ICP OES e AAS.

Abstract

Due to the importance of iron ore to the country's economy, acid digestion for the determination of iron contents has aroused great interest in many analytical laboratories, and a variety of procedures have been published for the determination of iron, since the traditional procedure is laborious requiring analysis time. To evaluate the efficiency of two analytical procedures, three acid digestions were performed, one in a closed system (microwave oven), another in a closed system High Pressure and Temperature Digester - High Pressure Asher (HPA-S), and another in an open system (heating plate). The three procedures have advantages and disadvantages: microwave and HPA-S avoid the loss of elements and volatile compounds, but have sample mass limitation, while the heating plate is simpler and requires less training in analytical instrumentation, however more laborious compared to the two closed systems. The Fe analyte was quantified by two determination techniques: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP OES) and Atomic Absorption Spectrometry (AAS).

Key words: iron, acid digestion, microwave, HPA-S and hot plate, ICP OES and AAS.

1. Introdução

Neste trabalho, foi feita uma comparação da digestão ácida de amostra contendo ferro no forno de micro-ondas, em HPAS e em chapa de aquecimento, visando qual protocolo analítico de preparação de amostra em comparação com a chapa de aquecimento, pois já é um método utilizado e consagrado. Geralmente, na determinação de ferro (Fe) total em minérios de ferro por via úmida é utilizada uma digestão ácida da amostra, seguida pela determinação do analito por dicromatometria. A etapa de decomposição da amostra envolve repetidos ataques com HCl concentrado e secura em chapa elétrica. O procedimento é demorado podendo durar até 8 h. Define-se como energia micro-ondas, a faixa do espectro eletromagnético que compreende comprimentos de onda entre 0,1 a 100 cm. Esta energia é uma radiação eletromagnética não ionizante que provoca o movimento das espécies em solução pela migração de íons e/ou rotações de dipolo, causadas pelo elevado número de vezes em que o campo eletromagnético se alterna. A utilização do ácido clorídrico para a digestão do ferro é muito eficiente, visto que o HCl solubiliza o ferro com grande eficiência. Entretanto em sistema aberto a eficiência pode ser prejudicada devido à volatilização do ácido. A digestão do elemento por via-úmida pode ser realizada em sistemas fechados (forno de micro-ondas e HPAS) ou abertos (chapa de aquecimento).

2. Objetivos

Quantificar Fe por ICP OES e AAS, utilizando três métodos diferentes de abertura da amostra (forno de micro-ondas, HPA-S e chapa de aquecimento). Comparar os três métodos de digestão, avaliando a eficiência quanto à recuperação deste analito.

3. Materiais e Métodos

Micro-ondas:

Foi pesado cerca de 300 mg da amostra (com precisão de 0,1 mg). Dois materiais de referências certificados (MRC), para tubo de digestão de teflon, adicionados 6 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado, PA. Os tubos foram colocados no carrossel para digestão assistida por micro-ondas. Ao término, os frascos foram esfriados e em seguida foram abertos. Foram, transferida, a solução de amostra digerida para balões volumétricos de 100 mL, avolumando com água ultrapura.

Chapa de aquecimento:

Foi pesados cerca de 300 mg da para bécher de 250 mL. A amostra foi umedecida com água ultrapura e adicionados 30 mL de ácido clorídrico concentrado PA, levads à chapa de aquecimento à 110°C por 3h. Retirado da chapa e resfriado, filtrado para bécher de 400 mL. A solução foi levada ao aquecimento para a redução do volume para aproximadamente 20 mL (reservado – filtrado A). O papel de filtro foi calcinado em mufla à 800°C por 1h. O cadinho, apos a calcinação, foi arrefecido e adicionado 5 gotas de ácido sulfúrico 1:1 em água e 5 mL de ácido clorídrico concentrado PA. Aquecido em chapa elétrica e levada até a secura.

O resíduo foi fundido, em bico de Bunsen, com 2g de pirossulfato de potássio. Adicionados 25 mL de água Milli-Q e 5 mL de ácido clorídrico concentrado PA com aquecimento. O pH da solução da amostra foi ajustado para 8 com hidróxido de amônio PA (NH₄OH) e a mistura foi aquecida. A solução com a amostra foi filtrado com papel de filtro (média) e o filtrado foi descartado. No bécher de 400 mL (filtrado A), o precipitado recolhido no papel, foi dissolvido com 10 mL de ácido clorídrico (HCl) 1:2 em água. Foi adicionados 8 mL de solução aquecida de ácido clorídrico (HCl) 1:50 em água para lavar o papel. A solução do bécher de 400 mL (filtrado A) foi levado ao aquecimento para evaporação até redução do volume de aproximadamente 30 mL. A solução foi vertida para balão de 100 mL e avolumado com água Milli-Q. Os teores de Fe total foram determinados em ICP OES e AAS.

Digestor de alta pressão e temperatura – High Pressure Asher (HPA-S)

Foi pesados cerca de 300 mg de MRC. O MRC para tubo de digestão de quartzo. Foi adicionados 6 mL de ácido clorídrico concentrado PA. O tubo foi colocado para digestão assistida a alta pressão e temperatura. Foi transferida a solução de amostra digerida para tubo falcon de 50 mL, avolumando com água ultrapura. A determinação do elemento Fe foi efetuada em ICP OES e AAS. Os dois procedimentos, micro-ondas e HPA-S, foram realizados em duplicata e o procedimento por chapa elétrica foi realizado em triplicata. Em todos os procedimentos foram efetuados branco para acompanhar todo o tratamento.

4. Resultados e Discussões

As Tabelas 1 e 2 apresentam a fração mássica determinadas para os analitos Fe (Fe total) nos MRCs IPT 123 e DC14006a por ICP OES E AAS com tratamentos de digestão ácida em chapa de aquecimento, micro-ondas e HPAS. Os resultados obtidos para as amostras digeridas em nos sistemas fechados (micro-ondas e HPAS) e aberto (chapa elétrica) obtiveram soluções límpidas e em ótimas condições de introdução aos sistemas de determinação de Fe total, no caso deste trabalho, as técnicas Os teores de Fe indicados nas Tabelas 1 e 2, independentemente do tratamento da amostra e da técnica analítica utilizada na determinação de Fe total mostraram variação nas recuperações em relação aos valores certificados entre 88,4 e 103,9, muito próximo dos valores desejados para recuperações aceitáveis em rotinas laboratórias em caracterização tecnológica de minérios que são da ordem de 10%, ou seja, variando entre 90 e 110%. As amostras digeridas em chapa de aquecimento obtiveram as piores recuperações quando o analito Fe foi determinado em ICP OES, com valores de 88,4%. Ainda nas amostras digeridas em sistema aberto, as determinações pelas técnicas de AAS foram satisfatórias com recuperações de 98,6%. No caso das amostras tratadas em sistemas fechados, seja micro-ondas ou HPAS, todas as recuperações foram satisfatórias, variando entre 90,7 e 103,9%.

Tabela 1. Determinação da fração mássica do Fe no IPT 123 por ICP OES e AAS. São apresentados os valores certificados, os valores encontrados, o desvio padrão (s), o desvio padrão relativo (RSD%) e a recuperação média. Chapa aquecedora e micro-ondas (n=3), HPA-S (n=2).

IPT 123 – ICP OES					
	Valores certificado (%)	Valores encontrados (média, %)	S (%)	RSD (%)	Recuperação média (%)
Chapa Aquecedora	65,1	57,6	0,90	1,57	88,4
Micro-ondas	65,1	59,5	0,94	1,57	91,4
HPA-S	65,1	59,1	0,54	0,91	90,7

IPT 23 – AAS					
	Valores certificado (%)	Valores encontrados (média, %)	S (%)	RSD (%)	Recuperação média (%)
Chapa Aquecedora	65,1	64,2	1,31	2,04	98,6
Micro-ondas	65,1	65,2	1,55	2,37	100,2
HPA-S	65,1	60,6	1,08	1,79	93,1

Tabela 2. Determinação da fração mássica dos analitos de interesse no DC14006a por ICP OES e AAS. São apresentados os valores certificados, os valores encontrados, o desvio padrão (s), o desvio padrão relativo (RSD%) e a recuperação média. Chapa aquecedora e micro-ondas (n=3), HPA-S (n=2).

DC14006a – ICP OES					
	Valores certificado (%)	Valores encontrados (média, %)	S (%)	RSD (%)	Recuperação média (%)
Chapa Aquecedora	43,66	39,6	0,64	1,61	88,4
Micro-ondas	43,66	40,27	1,18	2,92	92,2
HPA-S	43,66	40,58	0,09	0,23	92,9

DC14006a – AAS					
	Valores certificado (%)	Valores encontrados (média, %)	S (%)	RSD (%)	Recuperação média (%)
Chapa Aquecedora	43,66	43,6	0,82	1,89	98,6
Micro-ondas	43,66	45,35	1,21	2,68	103,9
HPA-S	43,66	41,20	0,37	0,89	94,4

5. Conclusões

Observando as recuperações médias obtidas para os MRC IPT 23 e DC14006a, em termos de rotina de laboratório, as técnicas de abertura em sistema fechado mostraram melhores resultados quando avaliadas as recuperações em relação aos valores certificados dos MRCs utilizados. Adicionalmente, considerando as rotinas analíticas de um laboratório de caracterização de minérios, a técnica de abertura por micro-ondas é a que mais atende às necessidades, pois gera soluções com características adequadas às determinações em termos de tempo de trabalho e custo instrumental.

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

AHMED, I., KORMIN, K., RAJPUT, R., ALBEIRUTTY, M.H., REHAN, Z.A., QURESHI, J. The importance of iron oxides in natural environment and significance of its nanoparticles application. **Development and Prospective Applications of Nanoscience and Nanotechnology**, v.2, p. 219-258, 2018.

FONTES, A.V. **Caracterização tecnológica de minério de ferro especularítico**. Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, UFRJ, 2013.

US EPA microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Method 3051A, revision 1, 2007.

Separação e purificação de ítrio: Simulação da lavagem contínua em P507

Yttrium separation and purification: Simulation of continuous scrubbing in P507

Davi Gonçalves de Carvalho

Bolsista PCI, Tec. Controle Ambiental.
Graduando em Engenharia Química, 6º período, EQ UFRJ.

Ysrael Marrero Vera

Supervisor e orientador, Eng. Químico, D. Sc.

Marcelo Dourado

Orientador, Eng. Químico, M. Sc.

Resumo

O presente estudo investiga o processo de lavagem contínua de ítrio (Y) em P507, buscando pureza de 99,9% deste elemento. A partir de uma solução de P507 em isoparafina, carregada com óxido de ítrio e de érbio, foram construídas isotermas de lavagem para o levantamento dos parâmetros do modelo matemático. A máxima pureza de Y foi de 94,2%, nas duas condições de $[H^+]$, ambas à razão A/O de 0,1. Para a condição menos ácida, a simulação apontou 4 estágios, recuperação de Y de 14,8% e de Er de 11,7%. Já para a condição mais ácida, o número de estágios foi 5, a recuperação de Y de 29,2% e a de Er de 22,9%. Em ambos os casos a recuperação dos elementos é bem próxima, indicativo de que o processo nessas condições pode não apresentar grande seletividade pelo Y. Não se tendo atingido a meta de 99,9% de pureza de Y, pensa-se na necessidade do acoplamento do processo a uma etapa de extração de Er, para a purificação da fase aquosa resultante.

Palavras-chave: ítrio, purificação, separação, hidrometalúrgica, extração por solvente.

Abstract

The present study investigates the continuous washing process of yttrium (Y) in P507, seeking a purity of 99.9% of this element. From a solution of P507 in isoparaffin, loaded with yttrium and erbium oxide, washing isotherms were constructed to survey the parameters of the mathematical model. The maximum purity of Y was 94.2% under the two $[H^+]$ conditions, both at a W/O ratio of 0.1. For the less acidic condition, the simulation showed 4 stages, Y recovery of 14.8% and Er recovery of 11.7%. For the mostacidic condition, the number of stages was 5, Y recovery was 29.2% and Er recovery was 22.9%. In both cases, the recovery of the elements is very close, indicating that the process under these conditions may not show great selectivity for Y. Having not reached the goal of 99.9% Y purity, the need for coupling is considered. from the process to an Er extraction step, for the purification of the resulting aqueous phase.

Key words: yttrium, purification, separation, hydrometallurgical, solvent extraction.

1. Introdução

Há alguns anos é notável a importância dos elementos de terras raras (ETR) para cadeias produtivas de várias tecnologias globalmente estratégicas (COSME, 2013). Com a intenção de posicionar o Brasil no mercado mundial de ETR, o Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (INCT) instituiu, dentre outros, o projeto INCT-PÁTRIA. Entre os ETR purificados necessários para o alcance do objetivo do projeto INCT- PÁTRIA está o ítrio (Y), foco de estudo deste trabalho. Anteriormente, Seruff e Vera (2019) estudaram o processo de extração por solvente de uma solução clorídrica sintética, variando pH da fase aquosa, extratante e concentração de extratante. O presente trabalho dá continuidade a esse estudo, jogando luz sobre o processo de lavagem de Y no extratante P507.

2. Objetivos

Dar continuidade aos estudos de Seruff e Vera (2019), a fim de definir os parâmetros operacionais (concentração de hidrônio, razão A/O, número de estágios) para a obtenção de óxido de ítrio (Y₂O₃) com 99,9% de pureza em fase aquosa, a partir do processo de lavagem em regime contínuo de ítrio em P507.

3. Material e Métodos

Uma solução sintética de P507 44% em isoparafina (m/v) foi carregada com 15,2 g L⁻¹ de óxido de ítrio (Y₂O₃) e 1,20 g L⁻¹ de óxido de érbio (Er₂O₃). Ela foi utilizada como a fase lavada em todos os ensaios.

Para a determinação da concentração de hidrônio ([H⁺]) foram realizadas lavagens para 9 valores do parâmetro. Todas as extrações e lavagens desde trabalho foram de 1 contato, realizadas em batelada, em funis de decantação, com ácido clorídrico (HCl), por 30 minutos e sob 300 rpm em mesa agitadora.

O modelo matemático utilizado para descrever a lavagem dos ETR e base da simulação computacional do processo em regime contínuo, é indicado por XIE, F. et al. (2014, p. 24) e apresentado na Equação 1.

$$C_{i,0} = a \times C_{i,A} + b \quad (1)$$

Onde $C_{i,A}$ representa a concentração do componente i na fase aquosa, $C_{i,0}$ a concentração do componente i na fase orgânica e a e b constantes de ajuste, sendo elas obtidas pelo método dos mínimos quadrados para cada componente estudado em duas [H⁺].

A simulação computacional, desenvolvida na linguagem de programação *Python*, varia a Razão A/O de 0,1 até 0,8, com passo de 0,1; e o número de estágios de 2 até 20, com passo de 1.

4. Resultados e Discussão

No estudo da [H⁺] ótima, destacam-se 2 condições, por apresentarem maiores fator de separação (β), e pureza de ítrio na fase aquosa (Pur. Y aq.) razoável: (1,48 ± 0,04) mol L⁻¹ e (1,97 ± 0,05) mol L⁻¹.

Uma observação relevante é a de que, em comparação com a pureza de Y₂O₃ na fase orgânica (92,7%), não houve significativo ganho com apenas um contato de lavagem.

As isotermas construídas nas duas condições de [H⁺] notáveis levaram às regressões apresentadas na Tabela 1, juntamente com seus coeficientes de correlação (R²).

Tabela 1. Regressões lineares para cada condição de [H⁺] e seus R².

[H ⁺] (mol L ⁻¹)	Modelo para Y ₂ O ₃	Modelo para Er ₂ O ₃
1,48 ± 0,04	$y = (0,569 \pm 0,008) x + (2,36 \pm 0,09)$ $R^2 = 0,9996$	$y = (0,866 \pm 0,015) x - (0,011 \pm 0,011)$ $R^2 = 0,9985$
1,97 ± 0,05	$y = (0,305 \pm 0,010) x + (1,62 \pm 0,18)$ $R^2 = 0,9765$	$y = (0,456 \pm 0,015) x - (0,056 \pm 0,021)$ $R^2 = 0,9464$

Utilizando como critério as condições, em ordem: pureza de Y₂O₃ (Pur. Y) máxima; razão A/O e número de estágios mínimos, os melhores resultados para as duas condições de [H⁺] são apresentados na Tabela 2, onde Rec. i é a recuperação do componente i.

Tabela 2. Melhores condições operacionais da simulação para duas condições de [H⁺].

[H ⁺] (mol L ⁻¹)	Razão A/O	Nº de estágios	Rec. Y	Rec. Er	Pur. Y
1,48 ± 0,04	0,1	4	14,8%	11,7%	94,2%
1,97 ± 0,05	0,1	5	29,2%	22,9%	94,2%

As duas condições de [H⁺] apresentam a mesma Pur. Y máxima e nota-se que o número de estágios na segunda condição é maior em comparação com a primeira, todavia, apresenta uma Rec. Y quase duas vezes maior. Para a definição da melhor condição entre as duas opções, faz-se necessário um estudo econômico que compare o custo da [H⁺], número de estágio e recuperação obtida. Percebe-se, também, que a Pur. Y não atingiu a meta de 99,9%, sendo, portanto, indicado o acoplamento do processo a uma etapa de extração de Er, para a purificação da fase aquosa.

5. Conclusões

Assumindo a validade do modelo, foi possível estimar as condições de operação de um processo de lavagem de Y₂O₃ em duas condições de [H⁺]. Todavia, para a determinação da melhor condição operacional entre as duas apresentadas, faz-se necessário um estudo econômico que compare o custo do uso de ácido, o número de estágio e a recuperação de Y. Também não se atingiu a Pur. Y de 99,9% e a Rec. Y foi baixa, sendo indicado o acoplamento do processo a uma etapa de extração de Er.

6. Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa. Aos colaboradores do CETEM, em especial aos técnicos do SEMEX e aos meus orientadores Ysrael M. Vera e Marcelo L. Dourado.

7. Referências Bibliográficas

COSME, F. **Usos e Aplicações de Terras Raras no Brasil**. [s.l.] CGEE, 2013.

SERUFF, L.A.; VERA, Y.M. **Estudo da separação do ítrio em meio clorídrico pela técnica de extração por solvente**. In: XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. 2019.

XIE, F. et al. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. **Minerals Engineering**, v. 56, p. 10-28, fev. 2014.

Estudo de concentração de apatita em amostra de minério de fosfato de origem ígnea

Concentrations study of apatite in a sample of phosphate ore from igneous rock

Ernande João Alvarenga dos Santos

Bolsista PCI, Técnico em Química.

Elves Matiolo

Supervisor, Eng. de Minas, D. Sc.

Resumo

Segundo a prática industrial brasileira, os circuitos empregados para a concentração dos minérios de fosfatos utilizam dois fluxos diferentes para a etapa de flotação, denominados como “grossos” ($P_{50} = 70 \mu\text{m}$) e “finos” ($P_{50} = 30 \mu\text{m}$). Neste estudo, a concentração de apatita por flotação em células mecânicas foi avaliada a partir do circuito de grossos. Considerando o circuito proposto, a partir de uma amostra com teor de P_2O_5 de 4,6%, foi obtido um concentrado final com teor de 38,3% de P_2O_5 e recuperação de 67,6% considerando apenas a etapa de flotação.

Palavras-chave: flotação; apatita; carbonatito.

Abstract

According to Brazilian industrial practice, the circuits used for the concentration of phosphate ores use two different flows for the flotation stage, called “coarse” ($P_{50} = 70 \mu\text{m}$) and “fine” ($P_{50} = 20 \mu\text{m}$). In this study, the concentration of apatite by flotation in mechanical cells was evaluated from the coarse circuit. Considering the proposed circuit, the flotation stage obtained from a sample with a P_2O_5 content of 4.6%, a final concentrate with a content of 38.3% of P_2O_5 and recovery of 67.6%.

Key words: apatite concentration; flotation; serra do salitre.

1. Introdução

A produção de concentrados de apatita nas cinco maiores plantas industriais do Brasil (90% da produção) se dá a partir do beneficiamento de rochas ígneas do tipo carbonatito. As plantas da Mosaic em Araxá (MG), Tapira (MG) e Catalão (GO), a planta da Copebras em Catalão (GO) e a nova planta de concentração da Yara em Serra do Salitre (MG) processam o horizonte de minério oxidado, cuja mineralogia é composta por apatita, óxidos/hidróxidos de ferro (magnetita, hematita), barita, silicatos, minerais de titânio, monazita e pirocloro (BARROS, 2006; BARROS 2008; ULIANA, 2010). A planta da Mosaic em Cajati (SP) processa o horizonte dos carbonatitos na rocha sã, que é composta em termos de mineralogia por apatita, magnetita, silicatos e carbonatos, em especial calcita e dolomita e com menor presença de ankerita.

Depósitos de origem sedimentar e ígnea são tratados eficientemente por flotação quando a ganga é constituída basicamente de minerais silicatados e óxidos/hidróxidos de ferro. Nas plantas industriais do Brasil, é realizada a flotação aniônica de apatitas em pH alcalino com o uso de fubá/amido de milho gelatinizado como depressor e como coletor ácido graxo saponificado.

2. Objetivos

Este trabalho teve por objetivo geral desenvolver um estudo de concentração da fração grossa de apatita contida em uma amostra de minério de fosfato *Run of Mine* (ROM) de um depósito de origem ígnea localizado em Minas Gerais (MG), em escala de laboratório. As metas técnicas do projeto foram a produção de um concentrado com teor de P_2O_5 de no mínimo 32% e recuperação global de P_2O_5 acima de 70%.

3. Materiais e Métodos

Foram utilizadas aproximadamente 40 kg de amostra ROM (alimentação). Neste trabalho são apresentados apenas os resultados de flotação da denominada fração grossa do minério. Foi utilizado um coletor a base de ácido graxo e amido de milho gelatinizado como depressor e os ensaios realizados em escala de bancada.

4. Resultados e Discussão

A amostra do minério de apatita foi caracterizada quanto a sua composição química por meio de FRX, que mostrou que dos principais óxidos contidos no minério ROM, os mais abundantes são o SiO_2 com 31,4%, Fe_2O_3 com 19,7% e por último o CaO com 15,1%, sendo o teor de P_2O_5 4,58% apresentando a relação de CaO/P_2O_5 (RCP) de 3,3. Estes óxidos compõem 72% da amostra.

A Figura 1 apresenta os resultados de teor versus recuperação de P_2O_5 dos ensaios de flotação do fluxo de grossos. O teor de P_2O_5 variou 37,2% a 38,3% para uma recuperação metalúrgica que variou de 59% a 85,3%.

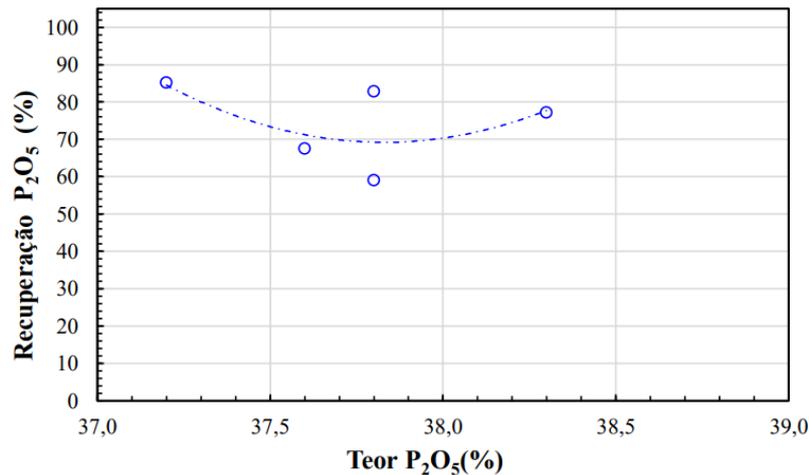


Figura 1. Teor versus recuperação de P₂O₅ no concentrado de flotação do fluxo de grossos.
Configuração *rougher/cleaner*.

5. Conclusões

A recuperação de P₂O₅ na flotação variou entre 59% até 85% com elevados teores de P₂O₅, entre 37,2 e 38,3%. Os teores de P₂O₅ no rejeito final de flotação variaram entre 0,8% a 2%. Estes resultados foram obtidos com dosagem de coletor na ordem de 480 g/t e dosagem de depressor (amido de milho gelatinizado) da ordem de 463 g/t.

6. Agradecimentos

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

7. Referências Bibliográficas

BARROS, L.A.F. **Caracterização tecnológica de minério fosfático de Salitre - Patrocínio - MG**. 2005. 483f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

BARROS, L.A.F.; FERREIRA, E.E.; PERES, A.E.C. **Floatability of apatites and gangue minerals of an igneous phosphate ore**. *Minerals Engineering*, v. 21, n. 12-14, p. 994-999, 2008.

ULIANA, D. **Caracterização tecnológica do minério de fosfato do complexo alcalino de Serra do Salitre, MG – Área Fofertil**. 2010. 210 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral). Escola Politécnica de São Paulo, Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, USP, São Paulo.

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

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

Fábio Silva da Costa

Bolsista de Capacitação Institucional, Técnico em Química

Manuel Castro Carneiro

Supervisor, Químico

Kátia de Cassia Barbosa Alexandre

Colaboradora, Licenciada em Química

Resumo

Os elementos químicos no solo, quando disponíveis, podem ser absorvidos pelas plantas, porém não necessariamente serem benéficos ao desenvolvimento dos vegetais (Embrapa, 2007), por esse motivo há necessidade de monitoramento de elementos químicos que fazem parte do solo e suas possíveis vantagens ou interferências em seu entorno.

Palavras-chave: solo, cloreto, turbidimetria.

Abstract

Chemical elements in the soil, when available, can be absorbed by plants, but not necessarily be beneficial to the development of plants (Embrapa, 2007), for this reason there is a need to monitor chemical elements that are part of the soil and their possible advantages or interference in its surroundings.

Key words: water, chloride, turbidimetry.

1. Introdução

A presença de íons cloretos no solo, segundo Alessandra Mendes (Embrapa, 2007) está relacionada a um papel fundamental de neutralização de cátions e do equilíbrio osmótico e não com função metabólica das plantas. A quantificação de íons cloreto em amostra de solo pode ser realizada por cromatografia de íons, titulação de precipitação (métodos de Mohr, Volhard e Fajans), turbidimetria e potenciometria com eletrodo íon seletivo. A tentativa de encontrar um método de lixiviação do elemento cloreto e a determinação por métodos de cromatografia de íons, que é um método adequado e bastante sensível, mas se torna antieconômico quando se trata de amostras esporádicas, além de sofrer influência severa da matriz. A titulação por precipitação não é sensível o suficiente para amostras com teores de cloreto da ordem de partes por milhão. A turbidimetria e a potenciometria com eletrodo íon seletivo apresentam relativa independência em relação à matriz, são sensíveis, rápidas e de baixo custo.

2. Objetivo

O trabalho tem como objetivo aplicar o procedimento descrito no relatório anterior para determinação de cloreto em solos por turbidimetria a partir dos resultados já obtidos, porém não conclusivos. Novos ensaios serão realizados com materiais de referência certificados.

3. Materiais e Métodos

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. As soluções foram preparadas com água purificada em um sistema Elix 5 acoplado a um Milli-Q Gradient, da Millipore (Molsheim, França). Solução padrão certificada (CertiPUR® - Batch HC942113 da Merck) contendo vários ânions (Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) nas concentrações de 1000 mg L^{-1} foi utilizada para a validação dos métodos testados.

Dois materiais de referência foram submetidos à lixiviação com água Milli-Q (Soil SO-2 Canadian Certified Reference Materials Project e SGR-1b Gren river shale Geological Survey).

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

4. Resultados e Discussão

4.1. Método turbidimétrico

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

A Tabela 1 apresenta os resultados da determinação de cloreto em Materiais de Referência Certificados (MRC).

Tabela 1. Resultados da quantificação de cloreto em MRCs de de solo.

Amostra	[Cl ⁻], mg Kg ⁻¹	SD	RSD (%)	Certificado (%)	Recuperação (%)
Soil SO-2 Canadian Certified Reference Materials	7,2	0,3	3,9	13	55,3
SGR-1b Gren river shale Geological Survey	25,1	16,2	118,7	32	78,6

5. Conclusões

O método turbidimétrico é adequado para a determinação da concentração do íon cloreto em soluções aquosas, porém não foi satisfatório para os materiais de referência de solo testados. Há necessidade de fazer novas lixiviações, variando o tempo de submissão ao método ultrassônico e também temperatura de análise. A construção de curva analítica para calibração no comprimento de onda de 410 nm apresentou resultado satisfatório. Os estudos continuam para aplicações em MRCs de solo.

6. Agradecimentos

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

7. Referências Bibliográficas

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 fertilidade 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.

Atualização da base de dados estatísticos do CETEM sobre indicadores de desempenho do setor mineral brasileiro: Mineral Data

Update of CETEM's statistical database on performance indicators for the Brazilian mineral sector: Mineral Data

Fernando Ferreira de Castro
Bolsista PCI-DC, Psicossociólogo, M.Sc.

Fábio Giusti de Britto
Supervisor, Geógrafo, D.Sc.

Resumo

Este projeto envolve a atualização periódica dos dados estatísticos de produção, desempenho e balança comercial do setor mineral brasileiro, disponibilizados para consulta online através da plataforma Mineraldata, base de dados estatísticos do CETEM/MCTI sobre o setor mineral brasileiro. O Mineraldata tem por objetivo compilar estatísticas do setor mineral tornando acessíveis para o público amplo as informações de fontes de dados oficiais, que em alguns casos está restrita a bibliotecas e grupos específicos. A plataforma permite a consulta por fontes de dados, substâncias e por temas, oferecendo uma interface customizável de seleção das informações de interesse, com recurso de ilustração de gráficos e exportação de planilhas. Atualmente o Mineraldata reúne mais de 44mil séries históricas de dados sobre o desempenho do setor mineral brasileiro, que se referem a um total de 161 substâncias, compostos, ligas e materiais, com algumas séries históricas que remontam a década de 1970. A pesquisa consiste na incorporação de indicadores obtidos através de sete fontes de dados oficiais do setor mineral brasileiro contempladas na plataforma, de forma a propiciar sua consulta e extração de dados de forma consistente a fim de colaborar na realização de pesquisas aplicadas e multisetoriais. A metodologia de atualização consiste no acompanhamento de atualizações das fontes de dados, o levantamento de séries históricas e revisão de séries publicadas sobre anos anteriores, atualização da base de dados, revisão da consistência das informações, e por fim, atualização e publicação online das novas séries estatísticas. A atualização deste ano da plataforma alcançou a marca de 794 séries atualizadas e/ou revisadas, referentes a 68 substâncias e matérias-primas. Destacou-se a revisão e manutenção das atualizações do Anuário Mineral Brasileiro, sobre as principais substâncias metálicas, do Anuário do Sindicato Nacional das Indústrias de Cimento (SNIC), além da manutenção no padrão de periodicidade e revisão de dados do Anuário do setor de fertilizantes (ANDA). Por outro lado, vem sendo notável a defasagem e falta de atualizações no Sumário Mineral Brasileiro (SMB) e no Anuário Estatístico do Setor de Transformação de Não-metálicos.

Palavras-chave: mineraldata; estatísticas; setor mineral; produção, balança comercial.

Abstract

This project refers to the periodic update of statistical data on production, performance and trade balance of the Brazilian mineral sector, available for online consultation through the Mineraldata platform, CETEM/MCTI's statistical database on the Brazilian mineral sector. Mineraldata aims to compile statistics on the mineral sector, making information from official data sources accessible to the broad public, which in some cases is restricted to libraries and specific groups. The platform allows for consultation by data sources, substances and themes, offering a customizable interface for selecting the information of interest, with graphic illustration and spreadsheet export resources. Currently, Mineraldata gathers more than 44,000 historical series of data on the performance of the Brazilian mineral sector, which refer to a total of 161 substances, compounds, alloys and materials, with some historical series dating back to the 1970s. The research consists of the addition of indicators obtained through seven official data sources of the Brazilian mineral sector included in the platform, in order to provide its consultation and data extraction in a consistent way and collaborating in the realization of applied and multisectoral research. The updating methodology consists of periodic monitoring of updates to data sources, collecting historical series and reviews of published series of data from previous years, updating the database, reviewing the consistency of information, and finally, updating and publishing new information online in Mineraldata. This year's update of the platform reached the mark of 794 updated and/or revised series, referring to 68 substances and raw materials. The review and maintenance of the updates of the Brazilian Mineral Yearbook, on the main metallic substances, of the Yearbook of the National Union of Cement Industries (SNIC), and the maintenance of the periodicity standard and review of data from the Yearbook of the fertilizer sector (ANDA) are the highlights. On the other hand, the lag and lack of updates in the Brazilian Mineral Summary (SMB) and in the Statistical Yearbook of the Non-Metallic Transformation Sector have been notable.

Key words: mineraldata; Statistics; mineral sector; production, trade balance.

1. Introdução

Este trabalho tem por finalidade analisar a atualização do banco de dados do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI) intitulado Mineraldata, avaliando qualitativamente os índices mais recentes disponíveis nas fontes oficiais do setor mineral brasileiro, que incluem também a revisão de dados previamente atualizados, que representou um destaque das atualizações deste ano, cujas fontes apresentaram revisões nos dados sobre anos anteriores. O Mineraldata reúne aproximadamente 44mil séries históricas de dados sobre o desempenho do setor mineral brasileiro, que se referem a um total de 161 substâncias, compostos, ligas e materiais, com algumas séries históricas que remontam à década de 1970. A atualização deste ano da plataforma alcançou a marca de 794 séries atualizadas e/ou revisadas, referentes a 68 substâncias e matérias-primas.

2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho consiste na manutenção e atualização das fontes de dados compiladas no banco de dados online do CETEM/MCTIC intitulado Mineraldata, com o intuito de manter séries históricas de indicadores econômicos e de desempenho do setor mineral brasileiro, de forma a construir uma base de informações consistente para uma avaliação da mineração e transformação mineral. Este trabalho tem por objetivo apresentar os resultados das atualizações mais recentes das fontes de dados do Mineraldata, que foram contempladas com diversos níveis de atualizações no período. Portanto, os objetivos específicos deste estudo são:

- Atualização periódica do Mineraldata, a partir dos anuários e índices estatísticos mais recentes disponibilizados por fontes oficiais do setor;
- Levantamento de novos anuários estatísticos disponíveis e de atualizações em índices previamente atualizados na plataforma;
- Revisão das séries históricas estatísticas e adição de novos temas identificados nas fontes de dados;
- Atualização do sistema de informações e disponibilização online das séries históricas no Mineraldata.

3. Material e Métodos

A revisão e constante atualização da base de dados Mineraldata-CETEM/MCTI envolve o acompanhamento da publicação dos índices estatísticos oficiais utilizados na plataforma, os quais alguns são disponibilizados online para consulta pública e outros são obtidos através de volume físicos adquiridos através da biblioteca do CETEM. As fontes de dados contempladas no Mineraldata são: (1) Anuário Mineral Brasileiro – principais substâncias metálicas (AMB); (2) Anuário estatístico do Setor de transformação de Não-metálicos (AEM não-metálicos); (3) Anuário Estatístico do Setor Metalúrgico (AEM metalúrgico); (4) Sumário Mineral Brasileiro (SMB); (5) Anuário da Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA); (6) Anuário do Sindicato Nacional da Indústria do Cimento (SNIC); (7) Anuário Estatístico da Associação Brasileira do Alumínio (ABAL).

A primeira etapa da metodologia para atualização da plataforma envolve a obtenção dos anuários atualizados e checagem de possíveis revisões de anuários previamente atualizados. A segunda etapa consiste na revisão dos dados contemplados nas séries históricas do Mineraldata, das atualizações disponíveis em séries históricas e verificação de revisões dos dados relativos aos anos anteriores nos anuários mais recentes. A terceira etapa metodológica abrange a atualização das bases de dados, que envolvem a revisão das séries históricas e contabilização dos temas e séries com atualizações para cada substância e fontes de dados. Por fim, a quarta etapa consiste na atualização do banco de dados propriamente dita e disponibilização das séries históricas para consulta online através do site¹ do CETEM.

¹ Disponível em: <<http://mineraldata.cetem.gov.br>>.

4. Resultados e Discussão

No desempenho do setor mineral brasileiro verificado entre 2020 e 2021 se ressalta a performance em geral positiva do setor mineral após o período de enfrentamento da pandemia da COVID-19, posto que diversos setores registraram um expressivo incremento na produção se comparada aos anos anteriores. Em 2019, o valor da produção mineral das onze principais substâncias metálicas, que corresponde a aproximadamente 80% do total do setor mineral, alcançou 128,9 bilhões (ANM, 2020), marca que foi superada em 2020, apesar da pandemia, alcançando o patamar de 193,5 bilhões (ANM, 2021). A atualização do Anuário Mineral Brasileiro 2022 (ano base 2021), ainda em versão preliminar, aponta a manutenção deste desempenho positivo no setor mineral com uma estimativa de 309,9 bilhões de valor da produção mineral referente às onze principais substâncias metálicas (ANM, 2022a). Pela ótica da arrecadação de Compensação Financeira pela Exploração Mineral - CFEM (ANM, 2022), os *royalties* da mineração, o setor mineral brasileiro alcançou a cifra de 10,2 bilhões de reais arrecadados em 2021, marca que supera em 69,2% a arrecadação de 2020 (6,08 bilhões de reais) e em 137,3% a arrecadação auferida em 2019 (4,50 bilhões de reais), destacando-se no período as produções de minério de ferro, de ouro e de cobre que obtiveram as maiores participações (ANM, 2022b).

Na ótica da balança comercial, o período de 2019 a 2021 foi marcado por um crescimento significativo do saldo comercial e da participação da indústria extrativa mineral no total exportado pelo país. Em 2019, as exportações da indústria extrativa mineral alcançaram a marca de 26,45 bilhões USD FOB e participação de 12,0% do total de exportações do Brasil, com saldo comercial positivo de 21,77 bilhões USD FOB, patamar que foi superado em 2020, que registrou 29,46 bilhões USD FOB de exportações e participação de 14,1% das exportações, com um saldo comercial positivo de 26,66 bilhões USD FOB. Por sua vez, o período entre 2021 e 2022 revelou um expressivo crescimento deste desempenho, quando a indústria extrativa mineral alcançou o valor de 49,48 bilhões USD FOB de exportações e participação de 17,6% do total de exportações brasileiras, com um saldo comercial positivo em 44,90 bilhões USD FOB (ANM, 2022a; 2022c).

Considerando o setor mineral, incluindo a indústria de transformação mineral, no período entre 2021 e 2022, o desempenho do setor mineral em exportações alcançou 188,86 bilhões USD FOB e participação no total de exportações nacional de 26,6%, com saldo comercial positivo em 90,05 bilhões USD FOB, representando o patamar de melhor performance registrada desde o início da série histórica em 1997 (ANM, 2022a; 2022c).

As fontes de dados estatísticos e anuários oficiais do Setor Mineral brasileiro disponibilizados no Mineraldata registraram atualizações e revisões de dados de anos anteriores, entre as quais se destacou a extensa revisão realizada no Anuário Mineral brasileiro, que embora ainda apresente apenas o panorama das principais substâncias metálicas, observou-se neste a inclusão de novas séries estatísticas de temas que não vinham sendo atualizados e revisão de dados anteriores, que em alguns casos abrangeu o ano de 2017. Apenas o Anuário da ABAL sobre a indústria do alumínio não foi contemplado nesta atualização por não estar disponível até a presente data (apenas em volume impresso), mas será futuramente incorporado a plataforma. O Sumário Mineral Brasileiro disponibilizou apenas uma atualização preliminar do ano de 2018, na qual 11 substâncias, embora contempladas, não registram atualizações completas ou revisão de dados anteriores. O anuário das

indústrias de cimento (SNIC), após um longo período sem atualizações, vem sendo atualizado anualmente e este ano apresentou revisões de dados de anos anteriores. O panorama geral de atualizações disponíveis das fontes de dados contempladas no Mineraldata está apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Fontes de dados e anuários com atualizações disponíveis em 2022.

Fonte de dados	Anos atualizados [ano base]*	Substâncias atualizadas	Séries atualizadas / revisadas	Temas atualizados	Total de séries históricas
1. AMB	2022 _p [2021]; 2021 [2020]	12	495 / 160	22	24.116
2. AEM Não-metálicos	2021 [2020]	5	32 / 0	18	665
3. AEM metálicos	2021 [2020]; 2020 [2019]	8	110 / 3	46	3.468
4. SMB	2018 _p [2017]	15	57 / 8	47	11.657
5. ANDA	2021 [2021]	14	87 / 10	77	2.192
6. SNIC	2020 [2020]	1	13 / 7	6	420

p. Atualização preliminar.

* Ano-base, entre colchetes, refere-se ao ano dos dados propriamente ditos, conforme atualizados no Mineraldata.

Nas atualizações deste ano foi destaque a ampla revisão de séries históricas de publicações anteriores do Anuário Mineral Brasileiro (AMB), o que denota o esforço aplicado na revisão e consistência dos dados disponibilizados pela Agência Nacional de Mineração (ANM). No AMB foram incluídos novos temas, principalmente referentes a mudanças no porte de minas e usinas, que em geral registraram ampliação, sobre as seguintes substâncias: cromo, estanho, vanádio e zinco. Por outro lado, verificou-se que as séries históricas referentes a exportação e importação de compostos químicos foi descontinuada, sendo apresentado apenas o panorama de produtos básicos, semimanufaturados e manufaturados. Algumas substâncias apresentaram extensa revisão nos dados sobre exportação e importação, tanto sobre o valor como sobre o volume (peso).

Outro destaque foi a manutenção da atualização do SNIC, que na atual versão contempla a revisão de séries históricas de dados referentes a exportações e importações de cimento desde 2014, o que ressalta um esforço de agregar consistência às informações desta fonte de dados. O Anuário do setor de Fertilizantes (ANDA) pode ser considerado a fonte de dados com maior consistência e periodicidade de atualização de todas as fontes contempladas na plataforma, o setor de fertilizantes no período entre 2020 e 2021 apresentou em geral um desempenho de estabilização ou pequenas reduções na maioria dos indicadores de produção, em relação ao ano anterior. Os fertilizantes amônia, nitrato de amônio e ureia registraram crescimento de produção e capacidade de produção. Em relação à dependência de importações, verificou-se um crescimento de valor e volume de importações para todos os fertilizantes avaliados. Observa-se que neste período não está dimensionado o efeito da guerra entre Ucrânia e Rússia, que deverá constar na próxima atualização desta fonte.

Por outro lado, na perspectiva da consistência e periodicidade de atualizações disponíveis, o Sumário Mineral Brasileiro é o mais defasado, com diversos temas e séries históricas descontinuadas ou informações preliminares, por vezes inconsistentes com o panorama observado através de outras fontes de dados no mesmo

período. Por sua vez, o Anuário Estatístico do Setor de Metálicos apresentou inúmeras atualizações, mas ao mesmo tempo diversos temas foram descontinuados ou não apresentam dados atualizados, principalmente em relação aos metais não ferrosos, tais como: mão de obra empregada, investimentos, faturamento, consumo energético. O Anuário Estatístico do Setor de Transformação de Não Metálicos manteve a atualização da maioria das substâncias e respectivas séries históricas que vinham sendo atualizadas, entretanto nos últimos anos verifica-se a descontinuidade de muitos temas ou simplesmente a repetição de dados informados no ano anterior, em estimativas, o que ressalta uma necessidade de melhorias na consistência desta fonte de dados.

5. Conclusões

Todas as atualizações disponíveis nos índices estatísticos oficiais do setor mineral se encontram atualmente disponíveis para consulta e extração de dados em planilha através da plataforma online Mineraldata/CETEM, a qual foi consultada por mais de 11 mil usuários no último ano, o que corresponde a aproximadamente 950 consultas mensais. Este ano foram atualizadas 606 novas séries estatísticas no Mineraldata, incluindo inúmeras revisões de dados anteriores, que pode ser considerado o principal destaque desta atualização, que contempla 48 substâncias/materiais e 6 fontes de dados estatísticos do setor mineral.

Por um lado, destacou-se a revisão e manutenção das atualizações do Anuário Mineral Brasileiro, sobre as principais substâncias metálicas, do Anuário das Indústrias de cimento (SNIC), e a manutenção do padrão de periodicidade e revisão de dados do anuário do setor de fertilizantes e adubos (ANDA). Por outro lado, foi notável a defasagem e falta de atualizações no Sumário Mineral Brasileiro, que segundo informações de colegas da ANM, vem sendo considerada a extinção deste índice estatístico devido à priorização de esforços para outras frentes de atuação, como a retomada do Anuário Mineral Brasileiro e o concomitante lançamento de diversos painéis interativos para publicação de estatísticas do setor mineral brasileiro (Anuário Mineral Brasileiro interativo, Observatório da CFEM, Comexmin, Observatório Nacional da Mineração, entre outros). O Anuário Estatístico do Setor de Transformação de Não-Metálicos também requer melhorias na consistência das informações apresentadas, as quais em muitos temas apresentam a repetição de estimativas de anos anteriores ou omissão de dados tradicionalmente apresentados.

Diante deste quadro geral, observa-se que a consistência estatística dos dados sobre a produção e desempenho do setor mineral representa uma ferramenta fundamental para tomadas de decisões de agentes públicos e privados, como suporte a pesquisas qualificadas e para o direcionamento de investimentos e inovações do setor. Ressalva-se que as dificuldades enfrentadas pelas Agências responsáveis para manutenção e consistência dessas informações foram agravadas durante período da pandemia, contudo alguns índices foram priorizados e mantiveram ou melhoraram sua consistência e periodicidade, enquanto outros estão cada vez mais defasados, como é o caso dos não-metálicos e do Sumário Mineral Brasileiro.

Por fim, a respeito da manutenção da plataforma Mineraldata do CETEM, pretende-se elaborar uma publicação para a Série Estudos e Documentos do CETEM sobre o Mineraldata no primeiro semestre de 2023, endossando

um panorama geral do sistema, um guia para sua atualização e manutenção, além de sugestões de melhorias para a plataforma, tendo em vista a sua continuidade e adequação aos padrões tecnológicos e informacionais vigentes, conforme vem sendo observado em outros painéis interativos e fonte de indicadores em voga.

6. Agradecimentos

Neste ano comemoro o quinto ano de atuação no CETEM através do Programa PCI encerrando uma fase de grande crescimento intelectual, pessoal e de experiência profissional oportunizado por toda a equipe de pesquisadores, servidores, técnicos e funcionários do CETEM. Neste agradecimento especial gostaria de registrar meu profundo reconhecimento aos pesquisadores Francisco Fernandes, José Antônio Sena do Nascimento e Fábio Giusti Azevedo de Britto que me acolheram ao longo deste período em que estive sob suas supervisões. Gostaria de prestar meus sinceros agradecimentos também aos colegas Carlos Cesar Peiter, Francisco Hollanda, Fernando Lins, Monica Monnerat, Lucia Helena Xavier, Ricardo Sierpe, Maria Green, Adelson Castro, Márcia Moura, Rosangela Torres e a todos os demais colegas do CETEM com quem trabalhei direta e indiretamente desde meu ingresso em 2016.

7. Referências Bibliográficas

ANDA – Associação Nacional para Difusão de Adubos. Anuário estatístico - setor de fertilizantes 2021. São Paulo: ANDA, 2022. [Ano base 2021].

ANDA – Associação Nacional para Difusão de Adubos. Anuário estatístico - setor de fertilizantes 2020. São Paulo: ANDA, 2021. [Ano base 2020].

BRASIL. ANM - Agência Nacional de Mineração. Anuário Mineral Brasileiro: principais substâncias metálicas. Versão preliminar. [online]. Brasília: ANM. 2022a.

_____. Sistema de arrecadação da CFEM. [online]. Brasília: ANM. 2022b.

_____. Comércio exterior do setor mineral. Desempenho da balança comercial brasileira. Gerência de Economia Mineral-SRG/ANM. Brasília: ANM. 2022c.

_____. Anuário Mineral Brasileiro: principais substâncias metálicas. Brasília: ANM, 2021. 23p. [Ano base 2020].

_____. Anuário Mineral Brasileiro: principais substâncias metálicas. Brasília: ANM, 2020. 30p. [Ano base 2019].

_____. Sumário Mineral 2018. Versão preliminar. Brasília: ANM, 2021.

_____. Sumário Mineral 2017. v. 37. Departamento Nacional de Produção Mineral. Coords. Marina Marques Dalla Costa, Karina Andrade Medeiros e Thiers Muniz Lima. Brasília: ANM, 2019. 201p. [Ano base 2016].

_____. MME – Ministério de Minas e Energia. Anuário Estatístico Mineral – Setor Metalúrgico. Brasília: MME. 2021. 100p.

_____. Anuário Estatístico Mineral – Setor Metalúrgico. Brasília: MME. 2020. 74p.

_____. Anuário Estatístico Mineral – Setor de Não-Metálicos. Brasília: MME. 2021. 154p.

_____. Anuário Estatístico Mineral – Setor de Não-Metálicos. Brasília: MME. 2020. 102p.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Séries históricas e estatísticas. [online]. S.d. Disponível em: <<https://seriesestatisticas.ibge.gov.br>>. Acesso em: 12 dez. 2018.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Sistema de Contas Nacionais. [online]. 2016. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/economicas/contas-nacionais/9052-sistema-de-contas-nacionais-brasil.html?=&t=resultados>>. Acesso em: 12 dez. 2018.

SNIC – Sindicato Nacional das Indústrias de Cimento. Relatório anual 2020. São Paulo: SNIC. 2022. 52p. [ano base 2020].

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

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

Gisele Petronilho Heidelmann
Bolsista PCI, Bióloga.

Silvia Gonçalves Egler
Supervisora, Bióloga, D. Sc.

Resumo

Os elementos terras raras (ETR) são um grupo de elementos químicos com grande aplicabilidade em alta tecnologia, medicina e agricultura. Este uso aumenta a probabilidade de exposição e contaminação ambiental, tornando fundamental seu estudo ecotoxicológico em organismos e ecossistemas. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito tóxico de Lantânio (La) e Samário (Sm), impregnados em solo natural, sobre a sobrevivência e reprodução dos oligoquetas *Eisenia andrei*, um organismo base da cadeia alimentar terrestre. Nos ensaios de reprodução os elementos Sm e La não apresentaram efeito letal sobre os organismos. Houve redução no número de ovos e filhotes para ambos os elementos à medida que a concentração aumentou, embora lantânio tenha se mostrado mais tóxico que samário, apresentando um efeito adverso com uma concentração menor.

Palavras-chave: ecotoxicologia, elementos terras raras, *eisenia andrei*.

Abstract

Rare earth elements (REE) are a group of chemical elements with wide applicability in high technology, medicine, and agriculture. This use increases the probability of exposure and environmental contamination, making its ecotoxicological study in organisms and ecosystems essential. Thus, the present work aimed to evaluate the toxic effect of lanthanum (La) and samarium (Sm), impregnated in natural soil, on the survival and reproduction of *Eisenia andrei* oligochaetes, a base organism of the terrestrial food chain. In the reproduction assays, the Sm and La elements did not show a lethal effect on the organisms. There was a reduction in the number of eggs and hatchlings for both elements as the concentration increased, although lanthanum was shown to be more toxic than samarium, showing an adverse effect at a lower concentration.

Key words: ecotoxicology, rare earth elements, *eisenia andrei*.

1. Introdução

A Ecotoxicologia vem se mostrando de grande relevância, uma vez que através dela pode-se conhecer os efeitos tóxicos que poluentes naturais ou sintéticos, lançados no meio ambiente, podem ter sobre indivíduos, populações e comunidades de organismos vivos.

Alguns desses poluentes são artificiais, e outros, apesar de terem ocorrência natural, tiveram sua concentração aumentada no meio ambiente, tornando-se motivo de apreensão, dada a alta concentração que é encontrada em alguns locais e a capacidade de provocar danos aos seres vivos. Os Elementos Terras Raras são um ótimo exemplo disso, já que podem se acumular no tecido de organismos vivos causando disfunções fisiológicas (PASSAGLI, 2018; TRUHAUT, 1977).

Para identificar e quantificar os riscos resultantes da exposição de seres vivos a esses agentes tóxicos, determinando quantitativamente os potenciais efeitos sobre o meio ambiente, são realizados ensaios de toxicidade. 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 e os resultados obtidos fornecem dados importantes na demonstração de um efeito adverso observado em animais de laboratório, que podem estar relacionados a organismos subsequentes na cadeia alimentar e conseqüentemente, 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 sobre espécies aquáticas e terrestres, 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 de substâncias químicas sob exposições prolongadas a concentrações que embora permitam a sobrevivência do organismo, afetam suas funções biológicas (LAVANDEIRA, 2014; COSTA et al., 2008).

Os elementos terras raras (ETR) apesar de terem ocorrência natural, vem se concentrando no meio ambiente, pois possuem baixa mobilidade, e devido a sua grande aplicabilidade em alta tecnologia, descarte inadequado, mineração e uso em medicina, podem provocar danos aos seres vivos (MECHI; SANCHES, 2010; SILVA, 2007). São compostos por 17 elementos químicos, sendo 15 do grupo dos lantanídeos, do lantânio (La) até o lutécio (Lu), acrescidos de dois metais de transição, o ítrio e o escândio. Os ETR possuem grande semelhança química com o cálcio e magnésio e alta compatibilidade com grupos fosfato de macromoléculas biológicas, fazendo com que interajam com os sistemas biológicos dependentes desses elementos resultando em toxicidade, comprometendo suas funções (BARRY; MEEHAN, 2000).

Os ETRs são encontrados em minerais dos grupos da monazita (Ce, La) PO₄, bastnaesita (Ce, La) CO₃F, argilas iônicas portadoras de ETRs e xenotímio (YPO₄), e possuem diversas aplicações industriais, estando presentes em produtos químicos, metalúrgicos, cerâmicos, óticos e eletrônicos, sendo utilizados como matéria prima para

itens tecnológicos como turbinas para energia eólica, microscópios eletrônicos, filmes para RX, baterias, catalisadores e na medicina como meio de contraste e como isótopo radioativo para tratamento de câncer ósseo (ANDRADE, 2014; ROGOWSKA et al., 2018).

Alguns estudos realizados avaliando seus efeitos sobre biotas têm demonstrado que podem ser positivos ou negativos sobre vegetais, no entanto, o número de estudos sobre os efeitos dos ETRs sobre ambientes terrestres ainda é escasso. Visando a carência de dados sobre o efeito tóxico desses elementos sobre a biota terrestre, é de extrema importância o desenvolvimento de pesquisas na área, visando 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 Lantânio e Samário, sobre a sobrevivência e reprodução dos organismos (COSTA et al., 2008).

A biodisponibilidade dos ETR no solo pode ser influenciada por fatores como pH, presença de compostos orgânicos e inorgânicos, potencial de oxi-redução (Eh) e níveis de fertilizantes (HU et al., 2002).

2. Objetivos

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

3. Material e Métodos

Para o estudo foi utilizado o organismo teste, *Eisenia andrei* (Minhoca Vermelha da Califórnia), organismo detritívoro, cultivados no LECOMIN/COPMA/CETEM. Este organismo é um bioindicador padronizado internacional e nacionalmente para análises ecotoxicológicas e utilizado em larga escala por pesquisadores da área (PEREIRA, 2018; SOUSA et al., 2014).

As soluções sintéticas de ETRs foram preparadas a partir de óxidos de Samário (Sm_2O_3 , marca PIDC, CAS# 7440-19-9) e Lantânio (La_2O_3 , marca PIDC, CAS# 1312-81-8), solubilizados em ácido nítrico (HNO_3 , marca Qhemis, CAS# 7697-37-2), obtendo como concentração final a solução-estoque de 50 g/L. As soluções-teste para os ensaios foram feitas utilizando água deionizada e diferentes concentrações das soluções-estoque.

O solo natural foi coletado em Seropédica (UFRRJ), na borda de um plantio de eucalipto (*Eucalyptus* sp.) com o solo coberto por forrageiras. Para isso, foram retiradas as forrageiras e coletados os 20 cm superficiais. O solo foi classificado pelo laboratório da Embrapa Solos (RJ) como Argissolo vermelho amarelo (PVA), segundo o Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (SiBCS), e com os seguintes parâmetros físico-químicos, 605,5 g/kg de areia, 106,7 g/kg de silte e 287,7 g/kg de argila, 5,1 de valor de pH em água e 10,8 g/kg de matéria

orgânica (EMBRAPA, 2018). 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

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

No dia 1 (T₁) foram aferidos os valores de pH de todos os lotes de solos-teste e controle, em água deionizada (solo 1: água 2,5) (EMBRAPA, 1997), devendo o valor do controle estar entre $6,0 \pm 0,5$ e o das amostras $\text{pH} \geq 5$. Os lotes dos solos-teste e do controle foram divididos em três réplicas de 200 g e dispostas em béqueres de vidro de 1000 mL. A distribuição dos grupos de minhocas por solo-controle e testes foi feita de forma aleatória, por meio de sorteio. As minhocas foram depositadas sobre a superfície da amostra, o recipiente-teste fechado com filme plástico e preso com elástico e em seguida, foram feitos furos para possibilitar a troca de ar. Os ensaios tiveram duração de 60 dias e foram mantidos à temperatura de 20 ± 2 °C; fotoperíodo 16 h luz: 8 h escuro e semanalmente foi feita a reposição de umidade com adição de água deionizada e de alimento (10 mg de esterco curtido). Após 30 dias as oligoquetas adultas foram retiradas e os efeitos na mortalidade foram avaliados. Após 60 dias os casulos e juvenis foram contabilizados. Os resultados obtidos nos solos-teste foram comparados com os do solo controle. Para cada concentração, calculasse uma porcentagem de perda/aumento da biomassa dos adultos sobreviventes após quatro semanas e o número de juvenis produzidos após o outro período de quatro semanas. As concentrações-teste utilizadas foram às mesmas nos dois ETR: controle, referência, 494, 692, 969, 1357 e 1900 mg/kg.

Os resultados do ensaio foram expressos por CL₅₀, concentração letal mediana, que causa mortalidade em 50% dos organismos adultos testados e CE₅₀, concentração efetiva mediana, que reduz a produção de juvenis a 50% comparada ao produzido no solo controle, através do número médio \pm desvio padrão de juvenis nascidos/solo-teste e controle. A CE₅₀ e CL₅₀ tem relação inversa com a toxicidade, ou seja, quanto menor o valor, maior a toxicidade.

O ensaio é considerado válido quando a taxa de produção de juvenis é pelo menos 30 por réplica de controle, o coeficiente de variação da reprodução no controle não exceda 30% e a porcentagem de mortalidade dos adultos observadas no controle seja $\leq 10\%$ (ISO, 2012).

As análises estatísticas foram realizadas utilizando o teste Shapiro-Wilks para verificação da normalidade e F-para duas amostras para variância; comparação entre amostras e controle os testes t-Student para amostras independentes com dados paramétricos e Mann-Whitney com não paramétricos; o programa utilizado foi o Excel 365 com suplemento *Real Statistics*. Para o cálculo das CL_{50} e respectivos Intervalos de Confiança de 95% (IC 95%) foi utilizado o programa *Trimmed Spearman Karber*.

4. Resultados e Discussão

Foram realizados quatro ensaios de reprodução com *Eisenia andrei*, sendo dois com o elemento samário e dois com lantânio, entretanto apenas 2, sendo um de cada, foram considerados válidos baseados nos critérios de validação da ISO, 2012. Os ensaios realizados totalizaram 8 meses. O peso padronizado e o clitelo bem desenvolvido dos organismos adultos influenciaram nas tentativas de efetuar outros ensaios.

Com base nos resultados obtidos nos ensaios crônicos de Sm e La não houve efeito letal sobre os organismos adultos no controle e nas concentrações-teste, para ambos os elementos, ao final de 30 dias (Tabela1).

O número de filhotes apresentou declínio estatístico significativo para ambos os elementos, do controle (341 filhotes em Sm e 259 filhotes em La) até a última concentração de 1900 mg/kg (0 filhotes Sm e 4 filhotes La). Lantânio com $CE_{50} = 264,35$ mg/kg (IC 95% = 255,89 – 283,50) foi mais tóxico para a espécie estudada do que Samário com $CE_{50} = 301,34$ mg/kg (IC95% = 289,53 – 318,22), uma vez que obteve uma CE_{50} menor, o que significa que uma concentração menor de elemento terra rara foi suficiente para provocar uma resposta negativa ao organismo.

Li e colaboradores (2018) realizaram ensaios de reprodução com *E. andrei*, em solo natural padrão LUFA2.2, com La e obtiveram a $CL_{50} = 1850$ mg/kg (IC95% = > 1088 < 3133) e $CE_{50} = 529$ mg La/kg (IC95% = 295 – 762). Nossos resultados de CE_{50} foram mais tóxicos do que os obtidos pelos autores, provavelmente devido à diferença no tipo de substrato utilizado, que podem influenciar na biodisponibilidade dos ETR aos organismos (HU et al., 2002).

5. Conclusões

A partir dos resultados obtidos, foram verificados efeitos tóxicos dos elementos sobre a reprodução de *Eisenia andrei*, com diminuição estatística significativa na produção de juvenis em concentrações-teste maiores. A toxicidade de lantânio foi maior do que de samário. Os resultados obtidos melhoram a compreensão dos efeitos dos ETR no meio ambiente contribuindo para o estabelecimento de valores norteadores futuros e no cálculo de risco ecológico.

Tabela 1. Resultados dos ensaios crônicos com samário e lantânio em argissolo vermelho amarelo. * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$, $\alpha = 0,05$.

Concentração (mg/kg)	Samário						Lantânio							
	Total de adultos em 30 dias	Juvenis em 60 dias				Total de juvenis	Média e desvio padrão de juvenis em 60 dias	Total de adultos em 30 dias	Juvenis em 60 dias				Total de juvenis	Média e desvio padrão de juvenis em 60 dias
		Réplicas			1				2	3	Réplicas			
controle	30	135	101	105		341	114 ± 19	30			8 6	112	61	259
494	30	17	13	17	47	19 ± 6 *	30	0	2	0	2	1 ± 1 *		
692	30	26	32	18	76	25 ± 7 **	30	2 0	2	0	22	7 ± 11 **		
969	30	19	1	12	32	11 ± 9 **	30	3	4	0	7	2 ± 2 *		
1357	30	8	6	8	22	7 ± 1 *	30	0	0	5	5	2 ± 3 *		
1900	30	0	0	0	0	0	30	4	0	0	4	1 ± 2 *		

6. Agradecimentos

Gostaria de agradecer a minha supervisora Sílvia Egler, pela atenciosa orientação; À M. Nascimento e A. L. C. Moraes pelas soluções fornecidas; Ao CETEM - Centro de Tecnologia Mineral pela estrutura fornecida e ao MCTIC – Ministério da Ciência Tecnologia, Inovação e Comunicação em conjunto com o CNPq pela bolsa concedida.

7. Referências Bibliográficas

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

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

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

EATON, D.L.; GILBERT, S.G. Principles of toxicology. In: KLAASSEN.C.D. et al. (Eds). **Toxicology- The basic Science of poison**. 7 ed. 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.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. In: Sistema Brasileiro de Classificação de solos. Brasília, DF, 2018. 355 p.

HU, X., DING, Z.H., CHEN, Y., WANG, X., DAI, L. Bioaccumulation of lanthanum and cerium and their effects on the grown of wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings. **Chemosphere**, v. 48, p. 621 - 629. 2002.

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

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

LAVANDEIRA, F.M.F. **Ensaios toxicológicos pré-clínicos na avaliação da segurança de novos fármacos**, Dissertação (Mestrado) – Departamento de Ciências Farmacêuticas, Universidade Fernando Pessoa. 2014. 70 p.

LI, J.; Verweij R.A., van Gestel C.A.M. Lanthanum toxicity to five different species of soil invertebrates in relation to availability in soil. **Chemosphere** 193:412-420. 2018.

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

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

PEREIRA, V.C. **Aspectos gerais sobre espécie *Eisenia andrei* (minhoca vermelha) em ambiente controlado – observação**. Programa de Iniciação Científica – Unid Ciências Biológicas, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP. 2018.

ROGOWSKA, J.; OLKOWSKA, E.; RATAJCZYK, W.; WOLSKA, L. Gadolinium as a New Emerging Contaminant of Aquatic.

Environments. **Environmental Toxicology and Chemistry – Polônia**. v. 37, n. 6, p. 1523-1534, 2018.

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

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

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

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 estoques remanescentes gerados na cadeia produtiva de rochas ornamentais vai de encontro a Economia Circular 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 estoques remanescentes de diferentes tipos de rochas ornamentais como remineralizadores de solos, os quais incluem três sienitos, um álcali-granito e um varvito, comercialmente denominados Marrom Guaíba, Café Bahia, Café Imperial, Ocre Itabira e Ardósia de Trombudo Central, respectivamente. Os resultados obtidos na etapa de incubação, inerente à Instrução Normativa Brasileira Nº 05/2016, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, evidenciam o potencial desses estoques remanescentes como remineralizadores de solos ou substratos para plantas, puros ou associados a agentes de solubilização biológica de nutrientes, mediante especificações, garantias e tolerâncias previstas na referida Instrução Normativa.

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

Abstract

The use of the remaining stocks generated in the production chain of ornamental rocks is in line with the Circular Economy and, concerning product innovation, there are still few solutions that provide sustainable and competitive economic development for the industries of the sector. This research aimed to analyze the potential for using remaining stocks of different types of ornamental rocks as soil remineralizers, which include three syenites, one alkali-granite and one varvite, commercially known as Marrom Guaíba, Café Bahia, Café Imperial, Ocre Itabira, and Trombudo Central Slate, respectively. The results obtained in the incubation stage, inherent to the Brazilian Normative Instruction No. 05/2016, of the Ministry of Agriculture, Livestock and Supply, show the potential of these remaining stocks as remineralizers of soils or substrates for plants, pure or associated with biological nutrient solubilization agents, subject to specifications, guarantees and tolerances provided for in that Normative Instruction.

Key words: 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 2020, sendo o país o quinto maior produtor e exportador de rochas ornamentais do mundo (ABIROCHAS, 2021a; 2021b).

Atrelado ao potencial nacional de produção de rochas ornamentais e consequente montante de resíduos gerados no processo produtivo, os quais serão aqui denominados de Estoques Remanescentes da Lavra e do Beneficiamento de Rochas Ornamentais (ER), 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 ER 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

Com esta pesquisa objetivou-se a busca por rochas que possuam potencial de uso como remineralizadores de solos e, também, a busca por microrganismos que sejam eficientes na solubilização dos nutrientes presentes nas rochas, 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 ER grossos gerados em pedreiras ou serrarias (blocos fora do padrão, fragmentos de rochas, casqueiros, testemunhos de sondagem etc.).

Os ER foram cominuídos com auxílio de um britador de mandíbula e um moinho de disco, até atingirem granulometria adequada a IN 05/2016 (<0,6 mm), sendo posteriormente homogeneizados e quarteados, seguindo metodologia adaptada de Góes et al (2010).

A caracterização física foi determinada em um granulômetro a laser, modelo Mastersize Hydro 2000SM, da empresa Malvern Instruments.

A determinação da composição química foi realizada utilizando um espectrômetro de Fluorescência de Raios X (FRX), modelo S2 Ranger da marca Bruker. Foi determinada também a perda ao fogo de cada amostra, em forno mufla, marca INTI, modelo FL1300/20.

A análise do potencial hidrogeniônico (pH) foi realizada conforme metodologia proposta pelo MAPA (BRASIL, 2017), com auxílio de um agitador magnético Quimis (modelo Q5261) e um pHmetro Marte (modelo MB 100).

A determinação da composição mineralógica das amostras foi realizada via Difração de Raios X (DRX), utilizando um Difrâmetro Modelo D8 Advance Eco da Bruker-AXS. A interpretação qualitativa de espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados relacional PDF 4+ (ICDD, 2020) em software Bruker Diffrac.EVA.

Objetivando quantificar o teor de sílica livre (dióxido de silício – SiO₂) nas amostras submetidas à análise por DRX, foi aplicado o método de Rietveld (Rietveld, 1969).

O teste de solubilização dos metais Arsênio (As), Cádmiio (Cd), Mercúrio (Hg) e Chumbo (Pb), foi realizado seguindo a metodologia descrita na norma ABNT NBR 10006:2004 (ABNT, 2004). A quantificação dos extratos foi realizada em espectrômetro de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

Para o teste de incubação, inerente a IN MAPA N° 05/2016 (BRASIL, 2016), foi utilizado solo coletado na profundidade de 0 a 0,30 m, cuja classificação textural corresponde a de solos argilosos (46% de Argila + 36% de areia grossa + 10% de areia fina + 8% de silte).

Utilizou-se fatorial de experimentação 5x3x2+3, ou seja, 5 amostras de estoques remanescentes (MG, CB, CI, OI e AR), 3 doses diferentes de cada ER (0%; 40% e 60%), 2 diferentes soluções de microrganismos (BF – combinação de *Pseudomonas fluorescens* e *Azospirillum brasiliense*, em garantia de 1x10¹¹ Unidades Formadoras de Colônia por litro (UFC/L) e BT – combinação de *Bacillus subtilis*, *Bacillus amyloliquefaciens* e *Bacillus pumilus*, em garantia de 1x10¹¹ UFC/L) e 3 tratamentos testemunhas adicionais, com 3 repetições de cada unidade amostral. Cada unidade é composta por 300 gramas de solo peneirado e homogeneizado aos respectivos tratamentos, acondicionadas em sacolas plásticas transparentes e dispostas em estantes metálicas, com incidência indireta da luz solar, em ambiente de temperatura controlada média de 25 °C. O experimento foi repetido 6 vezes, sendo cada um deles avaliado em diferentes períodos de incubação (0, 30, 60, 90, 120 e 150 dias), totalizando 33 tratamentos em 594 unidades amostrais.

A umidade do solo de cada unidade amostral foi mantida em 80% da capacidade de campo. Em todas as unidades amostrais foi mantida uma pequena abertura nos recipientes para a troca de gases com o meio.

A inoculação foi realizada com auxílio de uma pipeta graduada e o volume inoculado seguiu a recomendação do fabricante.

A cada 30 dias, em um período de 150 dias, foram realizadas as seguintes análises nas unidades experimentais: análise de rotina, que inclui os teores de Cálcio (Ca), Magnésio (Mg), Alumínio trocáveis (Al), Fósforo (P) e Potássio (K) disponíveis, acidez total (H + Al), pH, saturação por bases (V), saturação por Alumínio (m), soma de bases trocáveis (SB) e capacidade de troca catiônica a pH 7,0 (T); análise dos micronutrientes Ferro (Fe), Cobre (Cu), Zinco (Zn) e Manganês (Mn); e análise de Fósforo remanescente (Prem).

Os resultados obtidos foram 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 ER de rochas estudados nesse trabalho, para atuarem como remineralizadores de solos destinados à agricultura, os resultados obtidos foram analisados e comparados com as regras sobre definição, classificação, especificações, garantias e tolerâncias previstas na IN MAPA Nº 05/2016 (BRASIL, 2016).

Com relação a distribuição granulométrica, nos ER MG, CB, CI e OI, as frações predominantes são de areia fina e areia grossa, diferente do AR, onde predomina a fração silte.

Todos os materiais estudados são compostos majoritariamente por Si, seguido pelo Al, os quais normalmente estão presentes na estrutura cristalina de minerais silicáticos. Em terceiro lugar, vem o Fe, Ca e K, seguidos pelo Mg e Na, também constituintes muito comuns dos minerais silicáticos presentes em rochas. Os demais elementos presentes podem ser considerados “traços” ou pouco significativos.

A soma de bases (SB), envolvendo os teores de CaO, MgO e K₂O, foram equivalentes a 14,38%, 9,31%, 17,03%, 12,62% e 9,45%, e teor de K₂O equivalente a 7,97%, 5,16%, 8,15%, 6,65% e 3,47%, respectivamente para MG, CB, CI, OI e AR, atendendo as exigências previstas na IN MAPA 05/2016.

Os ER apresentam natureza alcalina semelhante, com valores de pH variando entre 7,57 e 8,48, sendo o ER AR o de maior valor.

A composição mineralógica dos ER obtida por DRX e a porcentagem dos minerais calculada pelo método de *Rietveld* evidenciam que os minerais presentes em maiores concentrações são quartzo, albita, microclina, oligoclásio, muscovita, ortoclásio e augita, com frações menores dos demais. Para o teor de sílica livre, todos os ER, com exceção da AR, apresentaram valores inferiores a 25%, que é o valor máximo permitido pela IN MAPA Nº 05/2016 (BRASIL, 2016). As análises serão refeitas para o ER AR. Os resultados obtidos na difração corroboram com os resultados obtidos na análise petrográfica.

Os resultados obtidos a partir da aplicação do teste de solubilidade de elementos nos ER estudados permitem considerá-los como inertes para os elementos As, Cd, Hg e Pb.

Durante as análises de incubação, foram observadas diferenças significativas entre os tratamentos estudados, independente da inoculação dos microrganismos BF e BT, para as variáveis pH, P, K, Na, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn, H+Al, SB, T, V e Prem. Quanto à disponibilidade de Al e a saturação por alumínio, não foram observadas diferenças quantitativas significativas entre os diferentes tratamentos em estudo, independente da inoculação dos microrganismos BF ou BT.

Em virtude do elevado número de informações estatísticas a serem apresentadas, foi confeccionada, com o intuito de auxiliar na apresentação dos resultados e posterior discussão, uma tabela de notas atribuídas para a

média da variação de cada uma das variáveis analisadas em comparação com a testemunha, aos 30, 60, 90, 120 e 150 dias após a aplicação dos tratamentos (DAA), ou seja, da variação observada nos tratamentos: solo + ER (T2 a T11), solo + microrganismos (T12 e T13) e solo + ER + microrganismos (T14 a T33), foi descontada a variação naturalmente observada na testemunha (T1), objetivando garantir a compreensão direta do efeito do uso dos ER nos aspectos químicos e físicos do solo.

Para a construção da tabela de notas, inicialmente foram analisados os agrupamentos estatísticos definidos após análise de variância e teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade, para a média da variação de cada uma das variáveis e dentro de cada época de avaliação. Foi atribuída nota zero para os resultados referentes à testemunha (T1) e, a partir desta, foram estabelecidas as demais notas de acordo com os agrupamentos. Por exemplo: nota '3' para o agrupamento 'a', '2' para o agrupamento 'b', '1' para o agrupamento 'c', '0' para o agrupamento 'd' (T1 – testemunha) e '-1' para o agrupamento 'e'. Ao final, quantificou-se as notas atribuídas para cada variável aos 30, 60, 90, 120 e 150 dias, permitindo observar, em uma única tabela, quais os melhores tratamentos dentro de cada uma das variáveis analisadas (Tabela 1).

Tabela 1. Notas finais atribuídas para a média da variação das variáveis do solo analisadas em comparação com a testemunha, após 150 dias da aplicação dos tratamentos.

TRATAMENTO	DESCRIÇÃO	VARIÁVEL ANALISADA															NOTA FINAL	
		pH	P	K	Na	Ca	Mg	Fe	Cu	Zn	Mn	H+Al	SB	T	V	Prem		
T1	Testemunha	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
T2	MG 40%	8	10	0	0	-3	-4	0	1	-4	0	11	-1	-6	9	2	23	
T3	MG 60%	9	13	0	0	-3	-5	0	3	-4	0	11	-1	-7	11	4	31	
T4	CB 40%	8	4	10	6	-4	-2	0	0	9	-4	11	9	6	11	3	67	
T5	CB 60%	9	6	17	11	-4	-3	0	0	10	-4	11	11	9	11	3	87	
T6	CI 40%	7	17	0	0	-4	-2	0	9	-2	0	8	-1	-6	8	1	35	
T7	CI 60%	9	23	0	0	-4	-4	0	10	-4	0	11	-1	-7	11	4	48	
T8	OI 40%	9	4	0	0	-1	-3	6	1	3	4	11	0	-6	10	2	40	
T9	OI 60%	11	9	0	0	-1	-7	8	2	3	5	11	-1	-6	11	3	48	
T10	AR 40%	13	4	1	0	4	6	11	17	6	13	11	3	-1	11	-4	95	
T11	AR 60%	14	7	1	0	5	7	18	22	6	21	11	3	-1	11	-3	122	
T12	Microrganismo BF	1	0	1	0	-1	-1	0	2	0	0	1	0	0	1	0	4	
T13	Microrganismo BT	1	0	1	0	-2	0	0	1	-2	0	1	-1	0	0	1	0	
T14	MG 40% + BF	6	9	0	0	-3	-4	0	4	-4	0	6	-1	-4	4	3	16	
T15	MG 60% + BF	8	13	0	0	-4	-5	0	7	-4	0	10	-3	-8	9	3	26	
T16	MG 40% + BT	7	10	0	0	-2	-2	0	6	-4	0	8	-1	-5	6	3	26	
T17	MG 60% + BT	8	13	0	0	-2	-4	0	6	-4	0	11	0	-5	9	3	35	
T18	CB 40% + BF	8	6	12	7	-3	-1	0	0	8	-4	10	15	13	10	3	84	
T19	CB 60% + BF	9	10	13	15	-2	-4	1	-3	13	-4	11	15	14	11	2	101	
T20	CB 40% + BT	9	3	9	10	-3	-4	0	-3	8	-4	10	12	10	11	1	69	
T21	CB 60% + BT	10	7	12	13	-3	-4	0	-4	13	-4	11	13	10	11	2	87	
T22	CI 40% + BF	9	20	0	0	-1	-3	0	5	-3	1	11	-1	-6	11	0	43	
T23	CI 60% + BF	10	22	0	0	-4	-6	0	5	-5	1	11	-2	-7	11	4	40	
T24	CI 40% + BT	9	14	0	0	-2	-4	0	3	-5	-1	11	-2	-7	11	3	30	
T25	CI 60% + BT	9	18	0	0	-3	-6	0	5	-5	0	11	-2	-7	11	4	35	
T26	OI 40% + BF	9	6	-2	0	1	-5	5	-3	0	4	11	-1	-6	11	2	32	
T27	OI 60% + BF	14	9	0	0	1	-6	9	-3	1	4	11	-1	-6	11	3	47	
T28	OI 40% + BT	9	7	0	0	2	-5	4	-3	0	3	11	-1	-6	11	3	35	
T29	OI 60% + BT	12	7	0	0	2	-5	6	-4	-1	3	11	0	-4	11	3	41	
T30	AR 40% + BF	14	4	0	0	7	4	13	14	7	16	11	4	0	11	-3	102	
T31	AR 60% + BF	14	6	0	0	7	5	16	18	7	22	11	5	1	11	-3	120	
T32	AR 40% + BT	14	4	0	0	5	5	10	12	6	14	11	4	0	11	-3	93	
T33	AR 60% + BT	14	4	0	0	8	7	20	18	8	24	11	5	2	11	-3	129	

Com a soma das notas atribuídas após 150 DAA, podemos considerar o ER AR como o melhor material, dentre os analisados, para ser utilizado agronomicamente (661 pontos), seguido pelos ER CB (495 pontos), OI (286 pontos), CI (188 pontos) e MG (157 pontos). A granulometria mais fina do ER AR pode ter contribuído para sua melhor pontuação para uso agrônomo.

Nenhum dos ER analisados atende ao disposto na IN com referência aos teores mínimos de P e de micronutrientes, o que não inviabiliza seu uso, mas restringe a declaração destes como garantias do produto comercializado, mediante rótulo.

Todos os ER analisados possuem potencial agrônômico para a correção do pH do solo, conhecido como 'efeito calagem', sendo o ER AR o mais promissor também nesse caso.

A disponibilidade de P também foi observada em todos os ER analisados, sendo CI o de maior liberação.

Com exceção do ER AR, todos os demais obtiveram resultados positivos para a variável Prem.

Dentre os ER analisados neste estudo, apenas o CB possui a capacidade de disponibilizar K e Na ao sistema solo-planta, assim como observado para a 'capacidade de troca catiônica a pH 7,0'.

Com relação à disponibilização de Ca ao solo, os ER OI e AR obtiveram resultados satisfatórios, com destaque para o ER AR. O mesmo ocorre para a disponibilidade de Fe e de Mn.

Neste estudo, com exceção do ER CB, todos os demais apresentaram liberação do nutriente Cobre (Cu), sendo o ER AR o de maior liberação. Além disso, o ER AR foi o único a disponibilizar Mg ao solo. Resultados positivos também foram identificados para a disponibilidade de Zn e para a variável 'soma de bases', com destaque para os ER CB, OI e AR.

O uso dos microrganismos BF ou BT não influenciaram significativamente na solubilização dos nutrientes minerais presentes nos ER em estudo, o que pode ser justificado pela ausência da planta no sistema de estudo por incubação, visto que todos os microrganismos anteriormente mencionados são cientificamente conhecidos como inoculantes promotores de crescimento de plantas e dependem desta para a sua adequada colonização e desenvolvimento no sistema solo-planta, através das complexas interações inoculante-planta e inoculante-microbiota.

Não foram identificados traços de possíveis elementos potencialmente tóxicos em nenhum dos ER analisados neste estudo, estando então em conformidade com a IN MAPA N° 05/2016, evidenciando o potencial de uso desses ER como fontes alternativas de fertilização de solos (remineralizadores ou substratos).

5. Conclusões

Os estoques remanescentes MG, CB, CI e OI atendem aos requisitos mínimos e máximos dispostos na IN MAPA N° 05/2016, sendo considerados potenciais remineralizadores de solos.

A Ardósia apresentou o melhor potencial agrônômico dentre os estoques remanescentes analisados, seguido por CB, OI, CI e MG. Contudo, por apresentar teor de sílica livre igual a 29%, não atende aos requisitos previstos na Instrução Normativa para classificação como remineralizador de solos, fato que pode servir como um indicativo de necessidade de uma revisão de tais parâmetros para uma melhor adequação das normas vigentes.

O ER CB foi o único a disponibilizar K ao solo.

O uso dos ER incorporados ao solo possui elevado potencial agrícola, os quais não foram favorecidos, na etapa de incubação, com a inoculação dos microrganismos 'BF' ou 'BT'.

6. Agradecimentos

Ao Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, a Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais – ABIROCHAS, a Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo – FAPES, 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 ao servidor técnico e pesquisador do CETEM, Elton Souza dos Santos.

7. Referências Bibliográficas

ABIROCHAS. **Balanco das exportações e importações brasileiras de rochas ornamentais no período janeiro-outubro de 2021 - Informe 07/2021**, 1a ed. Brasília: Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais; 2021b.

ABIROCHAS. **O setor de rochas ornamentais 2021**, 1a ed. Brasília: Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais; 2021a.

ABNT. **NBR 10.006:2004: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**, 1a ed. Rio de Janeiro: Associação Brasileira De Normas Técnicas; 2004.

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.

BRASIL. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos**, 1a ed. Brasília: Secretaria de Defesa Agropecuária / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento; 2017.

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

GÓES, M.A.C.; LUZ, A.B.; POSSA, M.V. **Tratamento de minérios**. 5a ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI; 2010. Capítulo X, Amostragem, p. 23-44.

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

RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography** 1969; 2:65-71.

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.

Aprimoramento do sistema de gestão da qualidade no LEMA - Laboratório de Especiação de Mercúrio Ambiental

Quality management improvement at the Laboratory of Mercury Speciation

Jéssica Zickwolf Ramos

Bolsista PCI, Técnica.

Zuleica Carmen Castilhos

Supervisora, Bioquímica, D. Sc

Resumo

Esse trabalho demonstra na prática a implementação e implantação de diversos requisitos da Norma NBR ISO 17025:2017 no LEMA, em contrato de prestação de serviços de análise de mercúrio total (HgT) em tecido muscular de peixe.

Palavras-chave: gestão da qualidade; qualidade de resultados, mercúrio.

Abstract

This work demonstrates the implementation and implementation of several requirements of the NBR ISO 17025:2017 Standard in LEMA, during a contract for the total mercury (HgT) analysis in fish muscle tissue.

Key words: quality management; data quality, Mercury.

1. Introdução

A ISO/IEC 17025:2017 é uma Norma exclusiva para laboratórios de ensaios e calibração e seu objetivo é promover a confiança na operação dos laboratórios. O cumprimento dos requisitos desta Norma demonstram a competência técnica, a execução efetiva de um sistema de gestão e garante a produção de resultados tecnicamente válidos.

O presente trabalho é a continuação do projeto iniciado em abril de 2018, que deu início ao aprimoramento do sistema de gestão de qualidade (SGQ) no Laboratório de Especiação de Mercúrio Ambiental (LEMA), baseado nos requisitos técnicos da Norma ISO / IEC 17025. Nos anos anteriores os principais itens trabalhados foram os relacionados à parte técnica da Norma, incluindo a organização física do laboratório, elaboração de procedimentos e instruções de trabalho, validação de métodos, cálculo da incerteza, e garantia da qualidade dos resultados, além de requisitos de segurança, que não estão escopo da Norma ISO / IEC 17025, mas sim das Boas práticas Laboratoriais (BPL).

2. Objetivos

Esse trabalho apresenta medidas aplicadas para cumprir e evidenciar parte dos seguintes itens da referida Norma: 6.4 Equipamentos; 6.5 Rastreabilidade metrológica; 6.6 Produtos e serviços; 7.1 Análise crítica de pedidos, propostas e contratos; 7.10 Trabalho não conforme; 8.6 Melhoria; e 8.7 Ações corretivas no LEMA, no ano de 2022, aplicado a contrato de prestação de serviços de análise de mercúrio em tecido muscular de peixe.

3. Material e Métodos

Para o requisito cumprimento do item 7.1 foi estabelecido que toda requisição de análise por terceiros deveria ser feita por meio de um preenchimento de uma “Ficha de requisição de análise”. De posse da ficha preenchida, a análise crítica dessa requisição foi realizada pela equipe técnica do LEMA, guiada por um *check-list* de “Checagem para aceitação de contrato”. Nessa etapa, foi identificado que seria necessário: treinamento de recursos humanos, compra de material de referência certificado (MRC) e antecipação do cronograma estabelecido para calibração de balanças. Para tanto, as ações foram baseadas no cumprimento dos requisitos descritos nos itens 6.2. Pessoal, mais especificamente 6.2.5 para os treinamentos; e os itens 6.4 Equipamentos, 6.5 Rastreabilidade metrológica e 6.6 Produtos e serviços providos externamente para calibração da balança e aquisição de MRC. Somente após a aprovação, em reunião, foi elaborado o contrato de serviço e apresentado para o cliente.

Durante a execução do serviço contratado, na etapa de análise crítica de resultados do primeiro lote de amostras foi identificado um trabalho não conforme, que gerou ações corretivas e mudanças no procedimento do Sistema de Qualidade do laboratório. Todas essas ações foram direcionadas pelos procedimentos do Manual da Qualidade do LEMA, baseando-se, principalmente, nos requisitos: 7.10 Trabalho não conforme; 8.6 Melhoria; e 8.7 Ações corretivas.

4. Resultados e Discussão

A “Ficha de requisição de análise” coleta dados sobre os seguintes assuntos: matriz da amostra, nível estimado de teores de mercúrio da amostra, quantidade de amostras, prazo para entrega dos resultados, forma de armazenamento da amostra e instruções sobre o descarte da mesma.

Como neste estudo de caso, o número de amostras era alto e o prazo estreito, foi necessário treinar mais membros da equipe para realização de análise de quantificação de mercúrio total. O treinamento foi prático e teve três etapas, onde primeiro a instrutora enviou arquivos sobre a teoria do método e o funcionamento geral do equipamento, depois ocorreu a parte prática, onde a instrutora fez as análises explicando cada etapa, depois a equipe em treinamento fez análises com amostras teste sob supervisão, essas amostras foram previamente analisadas para poder confirmação dos valores. Para medir a efetividade do treinamento foi requisitado que a equipe em treinamento escrevesse uma instrução de trabalho com cada etapa da análise. Os documentos foram registrados na “Ficha de treinamento e instruções” e assinados pelos colaboradores.

A escolha e aquisição do MRC é uma etapa crítica no Sistema de Qualidade do LEMA, e por isto foi elaborado um procedimento “Aquisição de Material de Referência Certificado” que estabeleceu critérios para a aprovação do mesmo e inclui uma análise crítica detalhada dos certificados do MRC.

Para a realização desse serviço de calibração da balança analítica foi contratada uma empresa previamente aprovada e registrada no “Cadastro de fornecedores do LEMA”, que possui competência para calibração pela certificação na Norma NBR ISO/IEC 17025 e que possui padrões de referência rastreados a organismos nacionais (Inmetro/RBC) ou Internacionais. A calibração foi acompanhada por um responsável do LEMA, e o certificado de calibração foi analisado criticamente para garantir que atende as demandas do laboratório.

O procedimento “Trabalho não conforme” prevê que seja, primeiramente, feita uma reunião de equipe com a chefia do laboratório, responsável pela gestão do trabalho não conforme, para avaliar a necessidade e o tipo de ações corretivas. A não-conformidade identificada foi a detecção de precisão abaixo de 80%, mesmo sendo para um número de amostras inferior a 10% do analisado. Foi observado que as amostras com menor precisão resultaram em teores de mercúrio próximo ao limite de quantificação do método. Foi decidido, então, que seria necessário estabelecer diferentes critérios de aceitação para o desvio padrão relativo (DPR), em função dos teores médios de mercúrio obtidos (AOAC, 2012). Ainda, foi orientado aos analistas, que o cálculo fosse realizado no momento da análise de triplicatas e, se necessário, procedesse a mais repetições da análise. Assim sendo, foi necessário realizar uma mudanças, balizadas pelos itens 8.6 Melhoria e 8.7 Ações corretivas, nos seguintes documentos: “Procedimento de análise de HgT em matriz sólida” e “Procedimento para análise crítica de resultados analíticos de HgT”.

5. Conclusão

Esse trabalho demonstra a importância da exitosa implantação de sistema de gestão baseado na Norma NBR ISO 17025:2017, no LEMA, na tomada de decisões e resolução de crise de forma organizada, garantindo a qualidade dos resultados sem comprometer a rotina de trabalho e prazos acordados em contratos.

6. Agradecimentos

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq/MCTI) pelos recursos concedidos, ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI) e à Lillian Maria Domingos pela segura co-orientação neste trabalho.

7. Referências Bibliográficas

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

AOAC International., Official methods of analysis of AOAC International, in Guidelines for Standard Method Performance Requirements (Appendix F). Gaithersburg: AOAC International, 2012.

Desenvolvimento de inovação em processos de hidrometalurgia para recuperação de metais estratégicos

Development of innovation in hydrometallurgy processes for the recovery of strategic metals

Kleby Soares do Nascimento
Bolsista PCI, Eng. Químico.

Ellen Cristine Giese (*in memoriam*)
Supervisora, Química, D.Sc.

Resumo

A aumento pela procura por Níquel (Ni) e Cobalto (Co) tem sido impulsionado principalmente pelas diversas aplicações no mercado de eletrônicos em produtos industriais e domésticos de alta tecnologia e uso cotidiano. Com isso, a indústria mineral tem sido estimulada na busca por novas tecnologias viáveis de extração e purificação desses metais. O Brasil possui grandes quantidades de Cobalto, geralmente associados a depósitos de Níquel que são fontes de pesquisas para o desenvolvimento de uma cadeia produtiva do metal. Assim, o presente projeto visa o desenvolvimento de tecnologias verdes para extração de Co e Ni a partir de lateritas brasileiras por bio-hidrometalurgia, como rota alternativa aos processos hidrometalúrgicos convencionais, buscando melhorar o aproveitamento dos recursos minerais através de tecnologias que minimizem a geração de resíduos e o consumo de energia. Espera-se avaliar a extração de Ni e Co por adsorção, através do material bioissorvente baseado em microcápsulas magnéticas de Alginato de Cálcio contendo o agente extratante Cyanex 272®.

Palavras-chave: bio-hidrometalurgia; lateritas; bioissorvente.

Abstract

The increase in demand for Nickel (Ni) and Cobalt (Co) has been driven mainly by the various applications in the electronics market in high-tech industrial and household products and everyday use. With this, the mineral industry has been stimulated in the search for new viable technologies for extraction and purification of these metals. Brazil has large amounts of Cobalt, generally associated with Nickel deposits that are sources of research for the development of a productive chain of the metal. Thus, this project aims to develop green technologies for extraction of Co and Ni from Brazilian laterites by bio-metallurgy, as an alternative route to conventional hydrometallurgical processes, seeking to improve the use of mineral resources through technologies that minimize waste generation and energy consumption. It is expected to evaluate the extraction of Ni and Co by adsorption, through biosorbent material based on magnetic microcapsules of Calcium Alginate containing the extracting agent Cyanex 272®.

Key words: biohydrometallurgy; laterality; biosorbent.

1. Introdução

Os processos biohidrometalúrgicos são baseados na atividade metabólica de microrganismos que, em grande maioria dos processos, catalisam a oxidação do ferro e de compostos de enxofre inorgânico reduzidos, produzindo ácido sulfúrico e ferro férrico. Estes agentes lixiviantes contribuem para a dissolução de minerais sulfurados por oxidação, liberando metais para solução, resultando em uma tecnologia verde empregada mundialmente. Após a biossolubilização das lateritas, as espécies metálicas se encontram diluídas em solução, necessitando serem recuperadas.

O amplo uso de soluções de metais pesados em atividades industriais tem resultado na geração de grandes quantidades de efluentes que contêm altos níveis de metais pesados. A maioria deles são agentes tóxicos e carcinogênicos e sua presença no ecossistema aquático apresenta riscos a saúde humana devido a sua natureza persistente e não degradável. Conseqüentemente, normas regulamentadoras relativas à sua presença no ambiente aquático surgiram nos últimos anos, tornando o tratamento de efluentes industriais um tema desafiador na área ambiental. Desta forma, a adsorção pode ser uma tecnologia de tratamento de águas residuais adequada e competitiva com as tecnologias convencionais para remover metais pesados. Atualmente, a pesquisa está focada no uso de bioadsorventes por serem baratos, biodegradáveis e disponíveis em grandes quantidades para atender a demanda (NGOMSIK et al., 2009).

A busca por métodos econômicos e efetivos para remoção de metais tóxicos de sistemas aquosos, tem resultado no desenvolvimento de novas tecnologias como a biossorção, que é um processo alternativo de troca iônica que vem sendo testado na recuperação de metais a partir de soluções sintéticas, uma vez que os processos convencionais, como extração líquido-líquido (solventes) ou sólido-líquido (troca iônica), apresentam maior consumo de reagentes e energia, menor seletividade e maior custo operacional (HEIDELMANN et. al, 2019).

A biossorção é um processo alternativo de troca-iônica que vem sendo testado na recuperação de elementos químicos como, por exemplo, terras-raras, a partir de soluções sintéticas. Este processo consiste na remoção de íons através de interações eletrostáticas, formação de complexos, troca iônica e reações de precipitação que podem ocorrer na superfície celular. As algas possuem um revestimento celular constituído de polissacarídeos e proteínas, os quais apresentam grupos carboxílicos aniônicos, grupos sulfatos e grupos fosfatos que podem se ligar passivamente a estes elementos. Esses microorganismos têm sido estudados quanto a sua capacidade de biossorção de elementos como, por exemplo, metais pesados. Elas possuem um revestimento celular constituído de polissacarídeos e proteínas que apresentam grupos carboxílicos aniônicos, grupos sulfatos e grupos fosfatos que podem se ligar passivamente a estes elementos. A adsorção pelo revestimento celular destes micro-organismos ocorre através do deslocamento de cátions como, por exemplo, de íons Ca^{2+} (HEIDELMANN et. al, 2017).

Segundo Ngomsik (2009), um bioadsorvente muito promissor é o alginato, um polissacarídeo natural extraído de algas marrons, que foi preferido em relação a outros materiais devido às suas várias vantagens, como biodegradabilidade, propriedades hidrofílicas, origem natural, abundância e presença de sítios de ligação devido às suas funções carboxilato. Os grupos carboxila do polímero podem formar géis biodegradáveis na presença de cátions multivalentes e mais especificamente com íons de cálcio por meio de interações iônicas. Os grânulos de alginato são amplamente utilizados para a remoção de metais pesados de águas residuais, no campo ambiental.

Alginato de sódio é um polissacarídeo abundante de origem natural, inodoro e não tóxico, podendo ser extraído das algas marinhas marrons (*Phaeophyceae*) e de certas espécies de bactérias. É um polímero de cadeias lineares solúveis em meio aquoso e é constituído por várias unidades de sais de ácido β -D-manurônico (M) e α -L-gulurônico (G) unidas por ligações glicosídicas. O polímero possui características que permitem aplicações industriais, como: ação geleificante e espessante, biodegradabilidade, biocompatibilidade, capacidade de retenção de água e ausência de toxidez. É utilizado nas indústrias de cosméticos; na área agrícola como agente de liberação de pesticidas e nutrientes e; na indústria alimentícia como filmes comestíveis protetores, agente espessante com sabor neutro e, na presença de íons de cálcio, como agente geleificante e também na indústria farmacêutica em processos de encapsulação e liberação de princípios ativos (MACIEL 2013).

De acordo com Maciel (2013), isso ocorre devido ao fácil processo de reticulação que o polímero é submetido por meio de um método simples e de baixo custo, a gelatinização iônica que está representada na Figura 1.

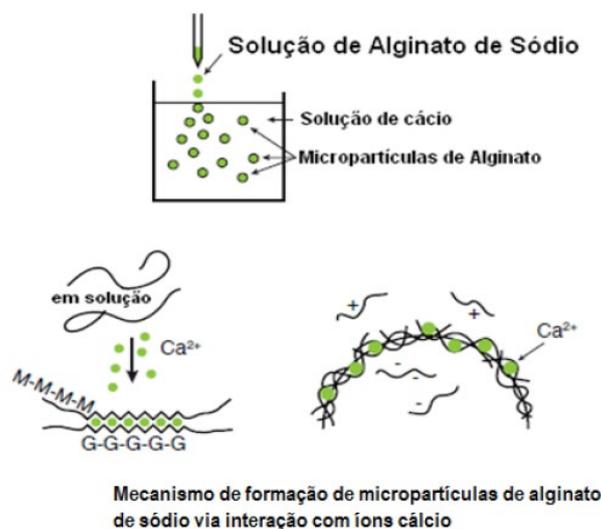


Figura 1. Esquema de formação das micropartículas de alginato via técnica de gelatinização iônica.

Uma tecnologia promissora que tem sido utilizada como técnica de purificação por não produzir contaminantes como floculantes, com capacidade de tratar uma grande quantidade de água residual em um curto período é a utilização de materiais magnéticos para separação magnética de poluentes de efluentes. Além disso, esta técnica é apropriada quando o problema de separação é complexo, i.e., quando efluente contém resíduos sólidos que não permitem o seu tratamento em coluna devido aos riscos saturação (NGOMSIK et al., 2006).

Desta forma, o objetivo deste projeto é desenvolver tecnologias verdes para extração de Co e Ni (cobalto e níquel) a partir de lateritas brasileiras por biohidrometalurgia, utilizando grânulos de alginato magnético obtidos por encapsulamento dentro de uma matriz de Alginato de Cálcio, nanopartículas magnéticas e Cyanex 272®, um extratante comumente conhecido na extração líquido / líquido por sua boa afinidade com o cobalto (II). Em aplicações ambientais, o uso de grânulos de alginato magnético é pouco comum. No entanto, a incorporação de partículas magnéticas em uma matriz de polímero pode fornecer várias vantagens, como a facilidade de remover grânulos do efluente para reutilizá-los após sua regeneração.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Avaliar a recuperação de níquel e cobalto por adsorção visando o desenvolvimento de tecnologias verdes para extração de Co e Ni a partir de lateritas brasileiras por bio-hidrometalurgia.

2.2. Objetivos Específicos

- Preparar microcápsulas de Alginato contendo agentes extratantes e nanopartículas magnéticas.
- Determinar os parâmetros de equilíbrio e cinética de adsorção de níquel e cobalto em soluções ácidas diluídas.

3. Material e Métodos

3.1. Biopolímero

O biopolímero alginato de sódio, disponível como sal de sódio, possui pureza de 98% e foi fornecido pela Sigma-Aldrich com massa molecular 140 kg/mol. O Cloreto de Cálcio foi fornecido pela Exôdo e o agente extratante utilizado foi o Cyanex 272®.

3.2. Microcápsulas de Alginato

O material bioissorvente baseado em microcápsulas de alginato foi preparado usando técnicas adaptadas de acordo com Ngomsik et al. (Journal of Hazardous Materials, 166, 2009, 1043-1049).

O preparo da solução de alginato de sódio foi feito dissolvendo o alginato em um volume conhecido de água deionizada e autoclavando a solução para solubilização total do material. Com o intuito de otimizar o processo de produção das microcápsulas de alginato de cálcio foram realizados ensaios preliminares para testar diferentes concentrações de soluções de Alginato de Sódio (0,5%; 0,75%; 1%; 1,25%; 2,0% e 2,25% m/v) e de Cloreto de Cálcio (0,5M; 1M; 2M; 3M e 5M) no processo de obtenção do material bioissorvente desejado, antes da adição do agente extratante.



Figura 2. Microcápsulas de alginato de sódio 1,25% e cloreto de cálcio 0,5M.



Figura 3. Microcápsulas de alginato de sódio 0,5 % e cloreto de cálcio 0,5M.

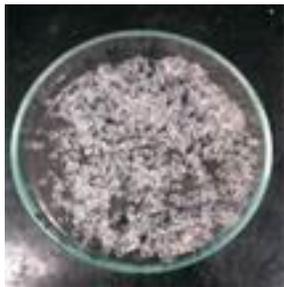


Figura 4. Microcápsulas de alginato de sódio 2% e cloreto de cálcio 0,5M.



Figura 5. Microcápsulas de alginato de sódio 2% e cloreto de cálcio 1M

Após os testes para obtenção das concentrações ideais para formação das microcápsulas de alginato e cálcio, o biossorvente foi preparado misturando-se de 2,0 g de alginato de sódio em 100 ml de água (2 % m/v) e autoclavando para possibilitar solubilização total, resultando em uma solução viscosa amarelada. A solução de alginato de sódio foi mantida sob agitação e com o auxílio de uma bomba peristáltica, foi gotejada em uma solução de Cloreto de cálcio 1M também sob agitação.

As microcápsulas de alginato são obtidas por meio de um fenômeno de superfície, devido à interação da solução polimérica (solução de alginato) e o meio coagulante (solução de cloreto de cálcio), ocorre a precipitação da membrana polimérica. As microcápsulas obtidas foram armazenadas na solução restante de CaCl_2 na geladeira.



Figura 6. Esquema de formação das micropartículas de alginato via técnica de gelatinização iônica.

Em seguida, foi adicionado o agente extratante Cyanex 272® a solução de alginato de sódio para obtenção das microcápsulas. A solução contendo o extratante e o alginato foi mantida sob agitação por 12h para homogeneização completa antes de iniciar o gotejamento.

- Alginato de sódio 2%;
- Cloreto de Cálcio 1M; e
- Cyanex 272®.



Figura 6. Microcápsulas de alginato de sódio, Cloreto de Cálcio e Cyanex 272®.

3.3. Ensaios de biossorção com Níquel e Cobalto

Os testes de biossorção em batelada foram realizados a partir de soluções sintéticas de Nitrato de Níquel e Cobalto. Nesses ensaios, foram realizados testes em duplicata em Erlenmeyers de 250 mL contendo 6,23 g de material biossorvente em 100 mL de solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com concentrações de íons Ni ou Co em 500 mg/L e pH inicial das soluções ótimo utilizado foi de 5,5. Os frascos foram agitados em shaker a 100 rpm e 25 °C e após o tempo de contato estabelecido, as amostras foram filtradas e armazenadas na geladeira para análise separadas de íons Co e Ni por ICP-OES.

4. Resultados e Discussão

Os ensaios de biossorção realizados até o momento estão apresentados nos gráficos da sfiguras 9 e 10 a seguir.

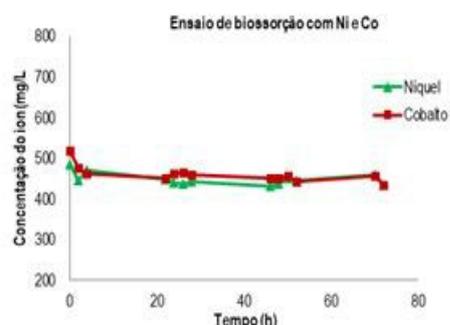


Figura 7. Gráfico do ensaio cinético de 0 a 180 minutos para adsorção Ni e Co.

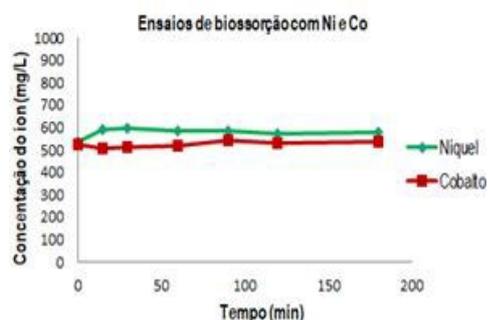


Figura 8. Gráfico do ensaio cinético de 72h para adsorção Ni e Co.

A realização dos ensaios de biossorção com Ni e Co tem por finalidade de avaliar a adsorção dos metais pelas microcápsulas de alginato de cálcio com o agente extratante Cyanex 272®. Os ensaios iniciais não mostraram

resultados de adsorção esperados tanto para o Níquel quanto para o Cobalto, uma vez que o agente extratante Cyanex 272® é comumente conhecido por sua boa afinidade com o cobalto.

Acredita-se que os resultados inesperados ocorreram devido a degradação do extratante utilizado nos experimentos, impossibilitando assim, a adsorção dos íons Ni e Co durante os ensaios de biossorção. Com isso, novos ensaios serão realizados com novas amostras de Cyanex 272® com o intuito de observar a adsorção de Ni e Co pelas microcápsulas de Alginato de Cálcio.

5. Conclusão

Com o desenvolvimento do projeto espera-se avaliar a eficiência no processo de adsorção de Ni e Co através das microcápsulas contendo Alginato de Cálcio, Cyanex 272® e nanopartículas magnéticas e determinar os parâmetros de equilíbrio cinético de adsorção de níquel e cobalto em soluções ácidas diluídas. Portanto, a síntese das microcápsulas de alginato magnético é primordial no processo de extração por adsorção de Níquel e Cobalto de lateritas.

6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida; ao CETEM pela oportunidade e infraestrutura; à D.Sc. Ellen Giese (*in memoriam*) pelos ensinamentos, supervisão e constante auxílio na realização do trabalho e aos demais funcionários do centro pela colaboração.

7. Referências Bibliográficas

Heidelmann GP, Egler SG, Nascimento M, Giese EC. **Estudos Do Equilíbrio De Biossorção De Terras-Raras Por Ankistrodesmus Falcatus.** XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Belo Horizonte, novembro, 2019.

HEIDELMANN, G.P.; ROLDÃO, T.M.; EGLER, S.G.; NASCIMENTO, M.; GIESE, E.C. **Uso de biomassa de microalga para biossorção de lantanídeos.** HOLOS, v. 6, p. 170-179, 2017.

MACIEL, Ágatha do Nascimento. **Influência do Íon Ca²⁺ No Desenvolvimento De Micropartículas De Alginato De Sódio Preparadas Por Gelatinização Iônica.** Orientador: Alexandre Luis Parize. 2013. TCC (Graduação) – Curso de Licenciatura em ciências naturais, Universidade de Brasília, Planaltina, 2013.

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

Ngomsik, A.F.; A. Bee, J.M. Siaugue, V. Cabuil, G. Cote, Co(II) removal by magnetic alginate beads containing Cyanex 272®, **Journal of Hazardous Materials** 166 (2009) 1043-1049.

Ngomsik, A.F.; A. Bee, J.M. Siaugue, V. Cabuil, G. Cote, Nickel adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant, **WaterRes.** 40 (2006)1848-1856.

Ensaio preliminares de abertura química em lateritas brasileiras por bio-hidrometalurgia sob pressão atmosférica

Preliminary chemical opening tests in brazilian laterites by bio-hydrometallurgy under atmospheric pressure

Leonard Silva dos Santos

Bolsista PCI, Eng. Químico, M.Sc.

Marisa Nascimento

Supervisora, Eng. Química, D. Sc.

Ellen Cristine Giese (In Memoriam)

Supervisora, Eng. Alimentos, D. Sc.

Resumo

O presente trabalho de pesquisa visa a extração de níquel e cobalto de minério de níquel laterítico brasileiro de baixo teor, por meio de lixiviação por agitação à pressão atmosférica na presença de ácidos inorgânico e orgânico. Os estudos de caracterização mineralógica realizados na amostra de níquel laterita apresentou valores de 1,73% de Ni e 0,08 de Co. Foi usado como variável do processo os agentes lixiviantes e sua concentração, mantendo constante a temperatura, o tempo de contato e a agitação. Os testes de lixiviação mostraram que o minério poderia ser lixiviado à pressão atmosférica com ácido sulfúrico, enquanto os ácido cítrico e lácticos bastante promissores. A concentração de ácido sulfúrico foi o parâmetro mais eficaz na extração de Ni, com até 100% de extração na solução a 5M. O ácido cítrico apresentou pouca diferença de extração entre as concentrações, considerando a solução 1M mais efetiva, extraindo 65,54% de Ni e 85,90% Co. O ácido láctico não se apresentou como um bom agente lixiviante para Ni 38%, porém para cobalto chegou a 97%.

Palavras-chave: níquel laterita; ácidos orgânicos; lixiviação; cobalto.

Abstract

The present research work aims at the extraction of nickel and cobalt from low grade Brazilian lateritic nickel ore, by means of leaching by agitation at atmospheric pressure in the presence of inorganic and organic acids. The mineralogical characterization studies carried out on the nickel laterite sample showed values of 1.73% of Ni and 0.08% of Co. The leaching agents and their concentration were used as process variables, keeping the temperature, contact time and agitation constant. Leaching tests showed that the ore could be leached at atmospheric pressure with sulfuric acid, while citric and lactic acid showed great promise. The sulfuric acid concentration was the most effective parameter in Ni extraction, with up to 100% extraction in the 5M solution. Citric acid showed little difference in extraction between concentrations, considering the 1M solution to be more effective, extracting 65.54% Ni and 85.90% Co. Lactic acid did not present itself as a good leaching agent for Ni 38%, but for cobalt it reached 97%.

Key words: laterite nickel; organic acids; leaching; cobalt.

1. Introdução

O níquel é o vigésimo quarto elemento mais abundante encontrado na crosta terrestre e, boa parte de sua utilização está associada a ligas metálicas, que visa proporcionar aumento de resistência à corrosão e ao calor, assim como proporcionar aumento da resistência mecânica e da dureza. A maior parte do níquel é comercialmente produzida como níquel metálico, porém, aproximadamente 40% da produção mundial deste metal está contido na liga ferroníquel. Com uma crescente demanda dos elementos Ni e Co, e outros metais que são de extrema importância para o armazenamento de alta energia, para a indústria automobilística na fabricação de baterias para carros elétricos e híbridos, se faz necessário o desenvolvendo de um processo biohidrometalúrgico, com conceito ecológico e econômico para a extração destes metais em minerais lateríticos, que na literatura vêm ocorrendo uma escassez de pesquisas em tecnologias emergentes. Depósitos lateríticos são os mais abundantes, porém os minérios níquel e cobalto não se encontra como um mineral independente, mas sim, como um substituto em minerais contendo ferro, com isso, as metodologias de extração e beneficiamento convencionais são quase que ineficientes, pois ainda não há na literatura um processo físico que os tenha concentrados, sendo geralmente empregados outros métodos com as quais geram um maior custo energético, pois o principal carreador de Ni é a goethita, enquanto o Co ocorre predominantemente na asbolana especialmente na forma de agregados botrióides ou inclusões euédricas de quartzo. Práticas pirometalúrgicas visando a recuperação do níquel de minérios oxidados são conduzidas, porém, a necessidade de um produto de elevada pureza, com reações seletivas e decréscimo na poluição atmosférica, faz com que as rotas hidrometalúrgicas, que utilizam lixiviação ácida de alta pressão (HPAL) fossem mais atrativas (ANDRADE & BOTELHO, 1974; BUNJAKU; KEKKONEN; TASKINEN, 2012; R.G. MCDONALD, B.I. WHITTINGTON, 2008; MOHAMMADREZA et al., 2014; NASCIMENTO, M. 2019; NASAB et al., 2020; ANNE J. WHITWORTH et al., 2022).

Ao longo dos anos estudos sobre lixiviação à pressão atmosférica (AL) vem recebendo atenção especial e, pesquisas encontradas na literatura apresentam processos de extração para separar Ni e Co sobre Mn, Mg e Ca, com métodos envolvendo a redução de metais como Ferro e Manganês para alcançar o níquel, ou todos os metais são lixiviados diretamente nos minérios de níquel laterita na presença tanto de ácidos inorgânicos como orgânicos, agitados ou através de gotejamento diretamente na pilha, fazendo com que os metais sejam liberados gradativamente no ambiente ácido, para em seguida serem precipitados seletivamente, recuperando o metal através de diferentes métodos, incluindo precipitação de hidróxido, precipitação de sulfeto ou métodos híbridos (R.G. MCDONALD, B.I. WHITTINGTON, 2008; S.AGATZINI-LEONARDOU et al., 2009; RAFAEL M. SANTOS et al., 2015; J.Z. KHOO et al., 2017; G. LI et al., 2018; NASCIMENTO, M., 2019; NASAB et al., 2020, ANNE J. WHITWORTH et al., 2022).

2. Objetivos

2.1. Objetivos Gerais

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a extração de níquel e cobalto de uma amostra de minério laterítico brasileiro através de ensaios de lixiviação sob pressão atmosférica, fazendo uso de ácidos inorgânico e orgânicos.

2.2. Objetivos Específicos

- Otimizar a lixiviação de amostras de minério laterítico de níquel brasileiro com os ácidos sulfúrico e cítrico sob pressão atmosférica e, condicionar a diferentes ácidos orgânicos que são obtidos através de cepas fúngicas.
- Realizar caracterização química e mineralógica da laterita limonita, utilizando-se da tecnologia de análises de espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) e Difração de Raios-X (DRX), a fim de se identificar as principais fases minerais. Se necessário a realização de análise por Fluorescência de Raios-X (XRF).

3. Material e Métodos

A partir da revisão bibliográfica lacônica elaborou-se uma metodologia sobre os processos que os ensaios de lixiviação serão realizados nas amostras de minério laterítico brasileiro, em sistemas fechados sob pressão atmosférica, a fim de buscar alternativas mais brandas de solubilização/extração, que poderão aprimorar as condições experimentais, minimizando consumo de reagentes, energia e de geração de resíduos, buscando maximizar o rendimento das reações. Fazendo uso de um planejamento experimental para avaliação da concentração dos reagentes, com a temperatura, o tempo de contato e a agitação permanecendo constantes.

Foi recebido pela equipe do COPMA/SEMEX uma quantidade de 5 sacos contendo aproximadamente 5 kg do minério laterítico de níquel do depósito de Barro Alto. As frações foram misturadas em um homogeneizador em Y sob agitação pelo período de 60 minutos, para em seguida serem submetidos a formação de pilhas cônicas e retangular longitudinal, permitindo a obtenção de pequenas frações (alíquotas) representativas da amostra global

Após completo o processo de homogeneização através de pilhas cônicas e retangular longitudinal, os minérios lateríticos de níquel foram submetidos ao quarteamento em alíquotas de 100 gramas, em seguida foram separadas frações para as análises preliminares de caracterização, como análise granulométrica, mineralógica, realizadas antes dos ensaios de lixiviação sob pressão atmosférica. A Tabela 1 apresenta a composição elementar simplificada do minério de laterita limonita de barro Alto presentes na amostra.

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

Analisando a Tabela 1, é possível observar que o teor de Níquel e Cobalto neste minério laterita limonita é de 1,73% e 0,08% respectivamente. A Tabela 2 apresenta a composição mineralógica do minério, com dados obtidos através da análise de DRX, que constatou que a amostra representativa era consistida principalmente por hematita, antigorita, quartz e goethita como óxido principal e fases cristalinas de silicato.

Tabela 2. Composição mineralógica da laterita limonita por DRX.

Mineral	Fórmula	Porcentagem (%)
Quartz	SiO ₂	12,3
Goethite	FeO(OH)	36
Hematite	Fe ₂ O ₃	9,3
Lizardite	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	2,7
Talc	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	6,1
Nimite	(Ni,Mg,Fe ⁺⁺) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	0,7
Antigorite	(Mg,Fe ²⁺) ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	16,1
Chlorite	(a)	5,2
Montmorillonite	Na _{0,3} (Al Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	0,3
Maghemite	Fe ₃ O ₄	2,5
Magnetite	Fe ₃ O ₄	2,3
Chromite	FeO e Cr ₂ O ₃	1,4
Gibbsite	γ-Al(OH) ₃	2,5
Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	2
Somatório	-	100

Fonte: Extraído do boletim analítico COAMI/SCT

- (a) Podem ser descritas pelos seguintes quatro extremos baseados na sua química através da substituição dos seguintes quatro elementos na estrutura cristalina: Mg, Fe, Ni e Mn. Clinocloro: O₁₀(OH)₈ Chamosite: O₁₀(OH)₈ Nimite: O₁₀(OH)₈.

Os experimentos de lixiviação foram conduzidos em um conjunto de equipamentos de laboratório composto por reator de vidro de laboratório de 1000 mL com três bocas esmerilhadas revestidos com manta térmica, depositado sobre uma placa de aquecimento contendo termopar digital e agitador mecânico digital. As entradas foram utilizadas para medição de temperatura através do termopar, do condensador e para alimentação, que em seguida foi vedada usando rolhas de borracha envolvidas em teflon.

As soluções lixiviantes foram preparadas com água destilada, ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido cítrico (C₆H₈O₇), ácido oxálico (C₂H₂O₄), ácido glucônico (C₆H₁₂O₇), ácido tartárico (C₄H₆O₆), ácido acético (C₂H₄O₂), ácido láctico

($C_3H_6O_3$) e o oxidante persulfato de sódio ($Na_2S_2O_8$), nas concentrações de 1M e 5M. Em todos os experimentos, após o meio reacional contendo 500 mL de solução de lixiviação atingir a temperatura desejada, foram adicionados 75 g do minério laterítico de níquel, formando uma polpa de aproximadamente 15% de sólido. Os ensaios conduzidos sob agitação constante de 1000 rpm, na temperatura de 95 °C pelo período de 4 horas. Com o lixiviado sendo filtrado em seguida, obtendo uma solução rica em metais denominado licor e, o sólido residual será lavado com 200 mL de água deionizada a fim de recuperar metais remanescentes. As soluções provenientes das filtragens serão analisadas para a determinação dos teores de Ni, Co, Si, Fe, Mg.

Através da análise de DRX realizada por frações granulométricas, foi possível observar as concentração de Ni e Co, com o níquel presente em todas as frações e o cobalto ausente nas frações mais finas, mediante isso o planejamento experimental foi dividido em duas etapas, com e sem finos.

A Tabela 3, apresenta o planejamento com o minério sem retirada dos finos.

Tabela 3. Planejamento experimental para as laterita limonita com amostra completa.

ENSAIO	Temp.	Agitação	TEMPO	H ₂ SO ₄	Ácido Cítrico	Ácido Oxálico	Ácido Glucônico	Ácido Acético	Ácido Tartático	Ácido Lático	Persulfato de Sódio
	°C	RPM	H	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L
BA 01	95	1000	4	5	—	—	—	—	—	—	—
BA 03	95	1000	4	1	—	—	—	—	—	—	—
BA 05	95	1000	4	—	5	—	—	—	—	—	—
BA 07	95	1000	4	—	1	—	—	—	—	—	—
BA 09	95	1000	4	—	—	5	—	—	—	—	—
BA 11	95	1000	4	—	—	1	—	—	—	—	—
BA 13	95	1000	4	—	—	—	5	—	—	—	—
BA 15	95	1000	4	—	—	—	1	—	—	—	—
BA 17	95	1000	4	—	—	—	—	5	—	—	—
BA 19	95	1000	4	—	—	—	—	1	—	—	—
BA 21	95	1000	4	—	—	—	—	—	5	—	—
BA 23	95	1000	4	—	—	—	—	—	1	—	—
BA 25	95	1000	4	—	—	—	—	—	—	5	—
BA 27	95	1000	4	—	—	—	—	—	—	1	—
BA 29	95	1000	4	—	—	—	—	—	—	—	5
BA 31	95	1000	4	—	—	—	—	—	—	—	1

4. Resultados e Discussão

É notório que o comportamento da lixiviação está diretamente relacionado a razão ácido/minério, da temperatura, do tempo de reação, da concentração do ácido e, também das características do minério. A decomposição do minério de laterita, neste estudo, visou observar o poder de lixiviação dos ácidos orgânicos estudados em comparação com o ácido sulfúrico, com os resultados experimentais dos ensaios de lixiviação a pressão atmosférica sendo representados na Figura 1.

Analisando os licores gerados utilizando o minério completo (Figura 1), podemos verificar que os ensaios BA 01 e BA 03 sofrem uma influência significativa concentração do ácido sulfúrico, extraindo 100% do níquel e 73,31% de cobalto, presentes na amostra numa solução de 5M e, na concentração de 1M, 70% de níquel e 26,63% de cobalto. Já a extração Mg foi praticamente a mesma com 79,26% em 5M e 78,89% em 1M. O Fe teve uma redução brusca de 63,86% com 5M e 22,35% a 1M.

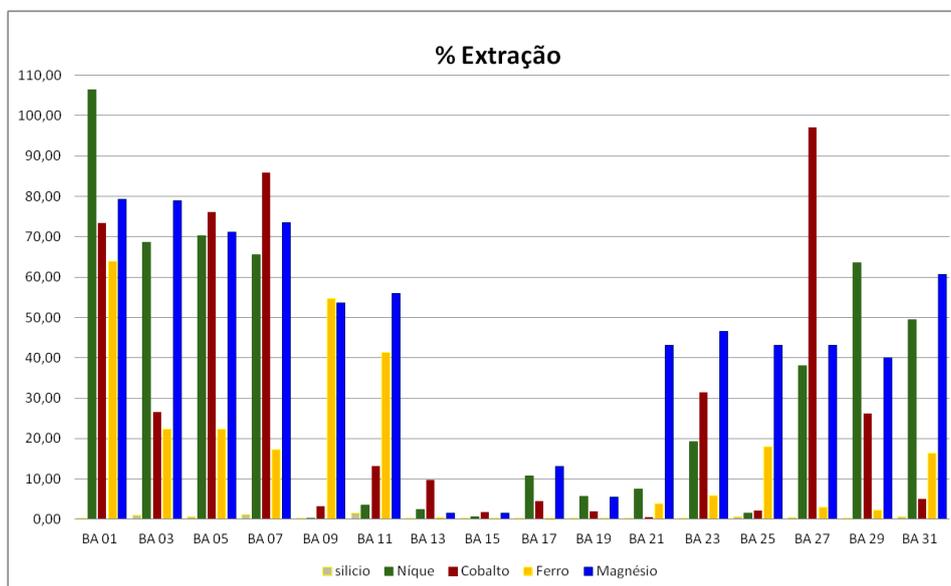


Figura 1. Resultados das análises de ICP-OES dos experimentos com amostra completa.

A intensidade desses efeitos não pode ser observado nos ensaios BA 05 e BA 07, que utilizaram ácido cítrico na extração de níquel e cobalto que na concentração de 5M extraiu 70,26% de Ni e 76,09% de Co, enquanto que, a solução contendo 1M foi possível extrair 65,54% de Ni e 85,90% Co. A extração de Mg também manteve proximidade, com 71,22% com 5M e 73,46% com 1M. O Fe manteve valores próximos, porém baixos comparando com o ácido inorgânico, com 22,31% com 5M e 17,23% com 1M.

Do ensaio BA 09 a BA 25 não houve extração considerável dos metais de interesse do presente trabalho. O ensaio BA 27 que tem solução de ácido láctico na concentração de 1M extraiu 37,99% de Ni, 97% de cobalto, 2,93% de Fe e 43,06% de Mg. O Si nos ensaios praticamente não foi extraído, pois apresentou valores de extrações máxima de 1,5%, permanecendo assim na fase sólida.

5. Conclusões

As composições minerais presentes na laterita estão diretamente relacionadas as performances de lixiviação e nas taxas de dissolução metálica ao utilizar diferentes soluções ácidas. As soluções contendo ácido cítrico e o ácido sulfúrico são mais eficazes do que outras para extração de níquel e, o ácido láctico mais eficiente para cobalto. No entanto, o ácido sulfúrico oferece recuperações de níquel mais altas devido ao maior número de íons de hidrogênio liberados com a concentração de 5M, já na concentração 1M, o ácido cítrico foi semelhante para níquel, e em ambas concentrações possui maior seletividade para cobalto. Já o ácido láctico 1M foi mais seletivo para o cobalto dissolvendo 97%.

Os ácidos cítrico e láctico ofereceram não apenas alta recuperação de níquel e cobalto, com alta seletividade de lixiviação e, um processo ambientalmente seguro, podendo ser obtidos a partir do metabolismo fúngico. O uso desses ácidos orgânico para extração de níquel e cobalto de minérios de laterita pode, portanto, ser investigados em estudos posteriores a fim de serem aplicados industrialmente, fornecendo vantagens de baixos custos operacionais e, abundância de biodiversidade e fontes de carbono.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CETEM pela infraestrutura, e aos diversos profissionais presentes no centro que auxiliaram nas etapas de preparação de amostras, obtenção e interpretação dos dados.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela bolsa tecnológica (CNPq processo: 300511/2022-1) pelo auxílio financeiro do programa de capacitação institucional.

7. Referências Bibliográficas

ANDRADE, M.R.; BOTELHO, L.C.A. **Perfil analítico do níquel**. Brasil, Ministério das Minas e Energia, Departamento Nacional da Produção Mineral, Boletim 33. Rio de Janeiro, 1974.

BUNJAKU, A.; KEKKONEN, M.; TASKINEN, P. **Effect Of Mineralogy On Reducibility Of Calcined Nickel Sapolite Ore By Hydrogen**. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, v. 121, n. 1, p. 16-22, 2012.

MCDONALD R.G. and B.I. WHITTINGTON. **Atmospheric acid leaching of nickel laterites review. Part II. Chloride and bio-technologies**. Hydrometallurgy. 91, 56–69, 2008. <https://doi:10.1016/j.hydromet.2007.11.010>.

NASCIMENTO, M. (2019). **Cobalto no Brasil: metalurgia extrativa, ocorrências e projetos. Série Estudos e Documentos**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 100, 35p.

MOHAMMADREZA, F. et al. **Nickel extraction from low grade laterite by agitation leaching at atmospheric pressure**. International Journal of Mining Science and Technology 24, 2014. <https://doi:10.3390/met5031620>.

JANELLE, Z.K.; NAWSHAD, H.; GEOFF, W.; ROBBIE, M.; SANKAR, B. **A Life Cycle Assessment Of A New Laterite Processing Technology**. Journal Of Cleaner Production. 142, 1765-1777, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.111>.

GUANGHUI, L.; QUN, Z.; ZHONGPING, Z.; JUN, L.; MINGJUN, R.; ZHIWEI, P.; TAO, J. **Selective Leaching Of Nickel And Cobalt From Limonitic Laterite Using Phosphoric Acid: An Alternative For Value-Added Processing Of Laterite**. Journal of Cleaner Production. 189, 620-626, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.083>.

CRUNDWELL, F.K. et al. **Overview of the Smelting of Nickel Laterite to Ferronickel**. In: **Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals**. Amsterdam: Elsevier Ltd, 2011. p. 49-53. eBook ISBN: 9780080968100. Paperback ISBN: 9780080974781

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

Lílian Irene Dias da Silva
Bolsista PCI, Química, D.Sc.

Arnaldo Alcover Neto
Supervisor, Químico, D. Sc.

Resumo

Este trabalho buscou verificar a repetibilidade de obtenção de dados para quantificação de Fe (II) por FRX em relação ao trabalho anteriormente efetuado por Oliveira; Alcover Neto e Maia (2019). Diferentes materiais de referência certificados e amostras de minerais, concentrados e minérios de ferro foram analisados por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) nas condições instrumentais de rotina do laboratório de Fluorescência de Raios-X (FRX) do CETEM. As emissões FeK $\beta_{1,3}$ e FeK β_5 , respectivamente localizadas em 7,06 e 7,11 keV no espectro de FRX, foram avaliadas e correlacionadas com as frações mássicas de FeO e Fe₂O₃^{total}. Fraca correlação inversa ($R^2 = 0,3483$) foi encontrada entre as razões FeK β_5 /FeK $\beta_{1,3}$ e FeO/Fe₂O₃^{total}. No entanto, uma forte correlação inversa ($R^2 = 0,9786$) foi obtida entre as intensidades do pico referente à excitação FeK $\beta_{1,3}$ e as frações mássicas de FeO menores que 20%. O estudo terá continuidade utilizando um maior número de amostras e com a obtenção de espectros de melhor qualidade através da diminuição do passo do goniômetro e aumento do tempo de contagem por passo. A mineralogia das amostras por difração de raios-X será previamente avaliada quantitativamente.

Palavras-chave: FeO; WDXRF; minérios de ferro, minerais de ferro; concentrados de ferro.

Abstract

This work sought to verify the repeatability of obtaining data on Fe (II) quantification by XRF in relation to the work previously carried out by Oliveira; Alcover Neto and Maia (2019). Different certified reference materials and samples of iron minerals, concentrates and iron ores were analyzed by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF) under the routine instrumental conditions of CETEM's XRF laboratory. The emissions of FeK $\beta_{1,3}$ e FeK β_5 , respectively located at 7.06 and 7.11 keV in the XRF spectrum, were evaluated and correlated with the FeO and Fe₂O₃^{total} mass fractions. Weak inverse correlation ($R^2 = 0,3483$) was found between FeK β_5 /FeK $\beta_{1,3}$ and FeO/Fe₂O₃^{total} ratios. However, a strong inverse correlation ($R^2 = 0,9786$) was obtained between peak intensities for FeK $\beta_{1,3}$ excitation and FeO mass fractions lower than 20%. The study will continue using a larger number of samples and obtaining better quality WDXRF spectra by decreasing the goniometer step and increasing the counting time per step. The mineralogy of the samples by X-ray diffraction will also be previously quantitatively evaluated.

Key words: FeO; WDXRF; iron ores; iron minerals; iron concentrates.

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; VIEIRA, 1995).

Os principais minerais portadores de ferro no minério de ferro são goethita (FeOOH), hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4 ou $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$). 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, já que é relativamente comum esse mineral ser a única fase portadora de Fe (II) no minério.

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). Sendo assim, todo processo que torne mais rápidas e simples as análises químicas dos constituintes do minério tem sido avaliado. Um exemplo disso é a espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) que vem sendo 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.

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 titulometria, método convencionalmente utilizado para essa determinação. 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.

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 and 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 $L\alpha_{1,2}$ and $L\beta$ são correlacionáveis à relação Fe(II)/Fe(III) presente na fase mineral analisada. Chubarov e Finkelshtein (2010, 2015) demonstraram que as emissões na transição $\text{FeK}\beta_5/\text{FeK}\beta_{1,3}$ são as mais adequadas para a correlação inversa da razão $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$ em amostras de rochas ígneas. Esses autores observaram uma forte correlação inversa entre as intensidades de emissão das

transições K-M_{4,5} (linha FeKβ₅, E = 7,108 keV) / K-M_{2,3} (linha FeKβ_{1,3}, E = 7,058 keV) e a razão FeO/Fe₂O₃^{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. No entanto, ressaltaram que erros de mais de 50% foram obtidos em MRCs de rochas ígneas alcalinas. Por fim, eles propuseram a utilização do método para a classificação de rochas ultrabásicas, básicas, intermediárias e ácidas.

2. Objetivos

O objetivo geral desse trabalho é verificar a repetibilidade do trabalho realizado por Oliveira; Alcover Neto e Maia (2019) utilizando a técnica de WDFRX para a quantificação de Fe (II) uma vez que a repetibilidade é fundamental para qualquer estabelecimento de método analítico. A meta principal do trabalho é gerar dados úteis à quantificação de magnetita em amostras de minério de ferro e correlatas. O método de trabalho é o proposto nos estudos já realizados por Chubarov e Finkelshtein em suas publicações de 2010 e 2015. O princípio do método é baseado nas radiações emitidas por transições eletrônicas que ocorrem nas camadas K, que são observadas no espectro de FRX, especificamente nas intensidades das linhas de transição FeKβ₅ e FeKβ_{1,3} para determinação da concentração de FeO (II), baseada na boa correlação inversa obtida entre as relações FeKβ₅/FeKβ_{1,3} e FeO/Fe₂O₃^{total}.

3. Materiais e Métodos

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, operado nas condições padrão de rotina do laboratório de FRX do CETEM, com voltagem de 50 kV, corrente de 60 mA, passo do goniômetro de 0,05 graus 2θ e tempo de contagem por passo de 0,25 s. Um cristal de LiF (220) foi empregado como monocromador para captura das radiações de interesse do projeto.

Foram analisadas as emissões relativas às transições das linhas de excitação de FeKβ_{1,3} (E = 7.058 keV) característica da transição de linhas K-M_{2,3} e FeKβ₅ (E = 7.108 keV) característica da transição K-M_{4,5}. A tentativa de quantificação de Fe (II) foi efetuada utilizando as relações entre as intensidades das linhas FeKβ₅ e FeKβ_{1,3} e as frações mássicas de FeO e Fe₂O₃^{total}. Os dados obtidos no espectrômetro foram fornecidos em graus 2θ e convertidos para keV, unidade recomendada pela literatura para correlacionar as intensidades de emissão FeKβ₅ e FeKβ_{1,3} com as frações mássicas de FeO e Fe₂O₃^{total}.

Dois grupos de amostras foram utilizados: 1) materiais de referência certificados (MRC) de minério de ferro, hematita, siderita, rocha formadora de ferro e concentrados e 2) amostras de minério de ferro fornecidas por uma siderúrgica brasileira, que foram analisadas por via úmida para a quantificação de Fe (II). As frações mássicas de FeO e Fe₂O₃ nos MRC e amostras são mostradas na Tabela 1. Todas as amostras foram preparadas para análise por prensagem utilizando ácido bórico como substrato.

Tabela 1. Amostras analisadas e seus respectivos valores de fração mássica de $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$, Fe_2O_3 , FeO e relação $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$.

Amostra	$\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$	Fe_2O_3	FeO	$\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$
FER 1	75,86	49,88	23,34	0,31
FER 2	39,21	22,5	15,24	0,39
FER 3	44,50	29,4	13,63	0,31
FER 4	39,92	22,7	15,54	0,39
DC14003d	73,90	67,02	6,88	0,09
DC14006a	62,42	24,46	37,96	0,61
DC14038	62,42	24,46	37,96	0,61
DC14033	88,19	86,76	1,43	0,02
DC14013a	79,44	56,84	22,6	0,28
SX1128	93,68	93,54	0,14	0,00
SX1112	96,98	96,57	0,41	0,00
IMZ331	90,14	88,59	1,55	0,02
JK 28	91,43	89,01	2,42	0,03
JK 30	36,33	24,44	11,89	0,3
IMZ 321	92,85	66,91	25,94	0,28
Amostra-1*	80,70	80,42	0,28	0,00
Amostra-2*	81,40	80,68	0,72	0,01
Amostra-3*	80,20	78,50	1,70	0,02
Amostra-4*	82,40	80,36	2,04	0,02
Amostra-5*	81,10	79,04	2,06	0,03

Todos os valores foram obtidos dos respectivos certificados, exceto aqueles com asteriscos, que foram obtidos do laboratório de uma mineradora.

4. Resultados e Discussão

4.1. Conversão dos valores de 2θ para keV

Aplicamos a equação de conversão de 2θ para keV obtida no trabalho de Oliveira, Alcover Neto e Maia (2019), a partir dos dados fornecidos pelo equipamento e convertimos todos os ângulos 2θ em keV, uma vez que na literatura os gráficos são expressos em keV.

4.2. Espectros de FRX das emissões $\text{FeK}\beta_5$ e $\text{FeK}\beta_{1,3}$ e suas correlações com as frações mássicas de FeO e $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$

A Figura 1 mostra os espectros de FRX obtidos para as amostras estudadas na região de interesse, sendo o pico maior relativo ao pico de emissão $\text{FeK}\beta_{1,3}$ e no detalhe observa-se a região do pico de emissão $\text{FeK}\beta_5$, com baixa resolução.

Os picos de emissão $\text{FeK}\beta_{1,3}$ apresentaram boa resolução e suas intensidades e áreas mostraram correlações lineares positivas satisfatórias com a concentração de $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$, com coeficiente de correlação (R^2) igual a

0,8791 e 0,8786 respectivamente (Figura 2 A e B), comparáveis aos valores de R^2 obtidos no trabalho anterior (OLIVEIRA; ALCOVER NETO e MAIA, 2019), que foram 0,8923 e 0,8950 respectivamente.

Além dos picos relativos à emissão $FeK\beta_5$ não apresentarem boa resolução, as baixas contagens obtidas para esse pico dificultaram sua utilização nos cálculos de $FeK\beta_5/FeK\beta_{1,3}$ e sua correlação com $FeO/Fe_2O_3^{total}$ para a quantificação de Fe (II), conforme observado na Figura 3. O coeficiente de correlação (R^2) da referida curva com ajuste linear foi de 0,3483, enquanto no trabalho anterior foi 0,5609.

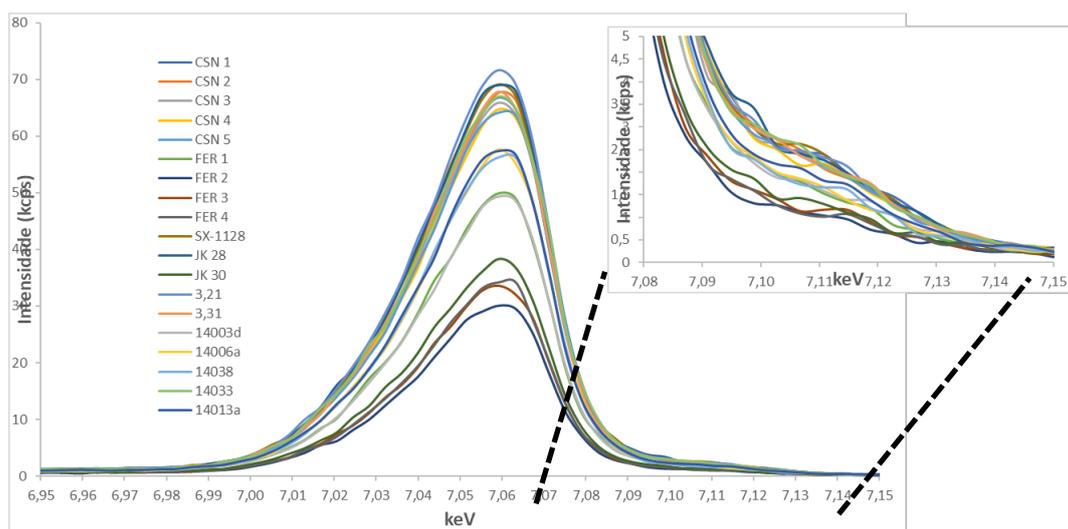


Figura 1. Picos de emissão das linhas $FeK\beta_{1,3}$ e emissão $FeK\beta_5$; no detalhe a região da emissão $FeK\beta_5$.

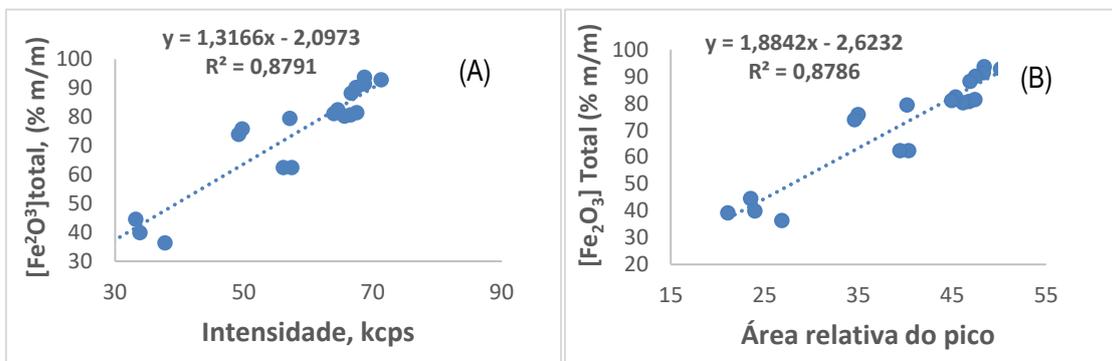


Figura 2. Correlações entre frações mássicas de $Fe_2O_3^{total}$ (%) e intensidade (A) e área do pico de emissão $FeK\beta_{1,3}$ (B).

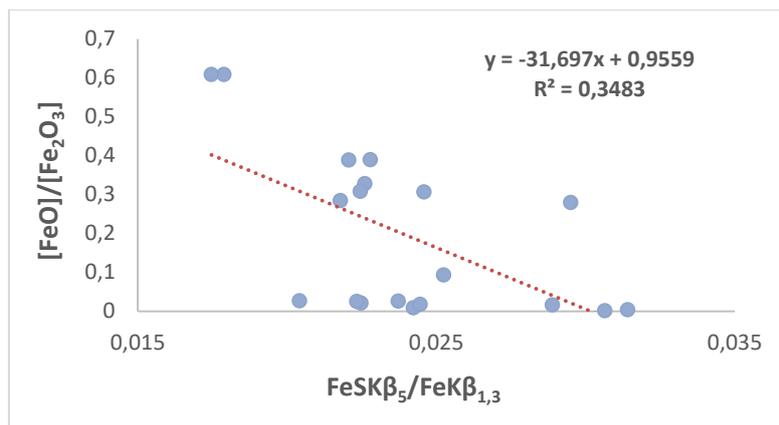


Figura 3. Correlação entre $\text{FeK}\beta_5/\text{FeK}\beta_{1,3}$ e $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$ das amostras estudadas.

Forte correlação ($R^2 = 0,9786$) entre as intensidades de emissão da linha $\text{FeK}\beta_{1,3}$ e as frações mássicas de FeO foi obtida para as amostras contendo frações mássicas de FeO inferiores à 20% (Figura 4A). A Figura 4B mostra a correlação entre FeO e $\text{FeK}\beta_{1,3}$ quando todas as amostras são consideradas. Nesse caso, o ajuste linear da curva apresentou fraca correlação linear ($R^2 = 0,1008$). Os resultados foram comparáveis com o trabalho anterior (0,9721 e 0,1401, respectivamente).

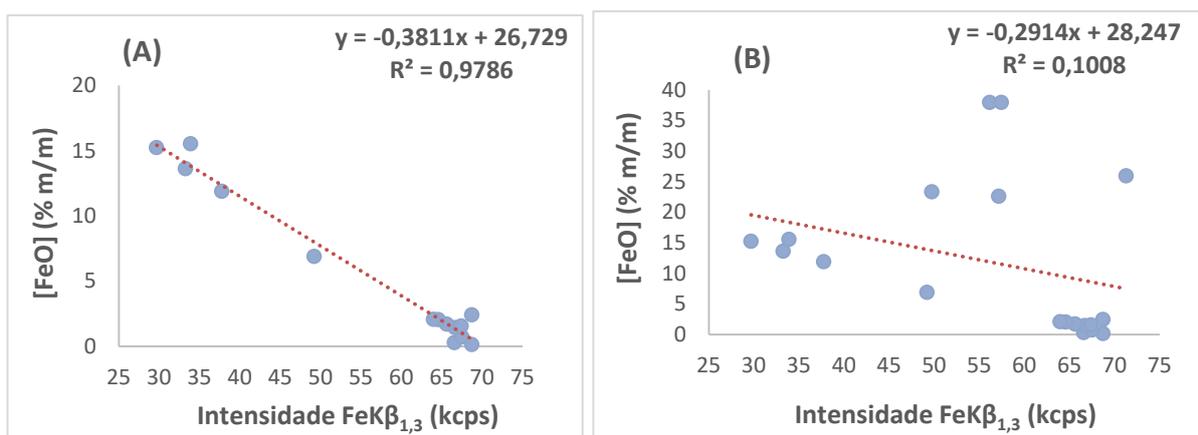


Figura 4. Correlação entre fração mássica de FeO (%) e intensidade da emissão $\text{FeK}\beta_{1,3}$: (A) amostras com frações mássicas menores que 20%; (B) todas as amostras estudadas.

De maneira geral a reprodutibilidade dos dados obtidos no trabalho de Oliveira, Alcover Neto e Maia (2019) foi satisfatória. Para a continuação do trabalho pretende-se obter espectros de FRX com maior qualidade, isto é, com melhor resolução, e com as seguintes modificações: goniômetro com passos da ordem de $0,01\ 2\theta$ e tempo de contagens da ordem de 10 s por passo, bem como uma avaliação quantitativa prévia da mineralogia das amostras por difração de raios-X (DRX) pelo método Rietveld. Em termos de universo amostral pretende-se aumentar o número das mesmas com utilização de amostras com teores de Fe_2O_3 total e FeO já determinados em laboratórios de mineradoras, além de utilizar padrões/reagentes puros de FeO e Fe_2O_3 .

5. Conclusões

Os dados obtidos nesse trabalho foram concordantes com os dados obtidos por Oliveira; Alcover Neto e Maia (2019) no trabalho realizado anteriormente no laboratório de FRX do CETEM, embora com algumas correlações inferiores. Esse estudo se baseou nos trabalhos realizados por Chubarov e Finkelshtein (2010, 2015). Os dados preliminares obtidos para as emissões $\text{FeK}\beta_{1,3}$ e $\text{FeK}\beta_5$, nas condições experimentais de rotina do laboratório de FRX do CETEM demonstraram boas perspectivas de obtenção de dados úteis para a determinação de Fe (II) em amostras de minérios de ferro e concentrados. A melhor correlação linear ($R^2 = 0,9786$) entre fração mássica de FeO (%) e as intensidades de emissão da linha $\text{FeK}\beta_{1,3}$ foi obtida para amostras com concentrações de FeO inferiores a 20%. Para a continuação do trabalho a proposta é obter espectros de FRX com maior qualidade, isto é, menores passos de 2θ e maiores tempos de contagens por passo, bem como uma avaliação quantitativa prévia da mineralogia das amostras por difração de raios-X (DRX), que possam fornecer dados mais adequados à quantificação de Fe (II) em amostras de minério de ferro, além de utilizar padrões de FeO e Fe_2O_3 puros.

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 Dr. Manuel C. Carneiro.

7. Referências Bibliográficas

ALBEE, A.L.; CHODOS, A.A. Semiquantitative Electron Microprobe Determination of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 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.

CHUBAROV, V.M.; FINKELSHEIN, A.L. X-Ray Fluorescence Determination of the $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{Total}}$ 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.

FINKELSHEIN, A.L.; CHUBAROV, V.M. X-Ray Fluorescence Determination of the $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{tot}}$ Ratio in Igneous Rocks. **X-Ray Spectrometry**, vol. 39, p. 17-21, 2010.

TAKEHARA, L.; VASCOCELOS, M.A.Z.; HINRICH, 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.

Relações de estrutura-propriedade e modelagem preditiva de diferentes aminas em sistemas de flotação utilizando química computacional

Structure-property relationships and predictive modeling of different amines in flotation systems using computational chemistry

Lucas Andrade Silva
Bolsista PCI, Eng. Químico

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

Resumo

As aminas são coletores vastamente utilizados na flotação de silicatos na mineração de ferro, em que sua forma catiônica atua como coletor e sua forma neutra tem papel como espumante. Muitos estudos têm buscado novos coletores seletivos na separação dos minerais, mas muitas vezes o aspecto da solubilidade e da ação espumante são negligenciados. Neste trabalho, uma combinação de métodos de química computacional foi utilizada para estudar tais propriedades de diversas aminas, bem como outras moléculas relevantes a fim de traçar correlações de estrutura-propriedade e viabilizar uma metodologia preditiva para o desenho e triagem virtual de reagentes para flotação. Os resultados mostraram a importância dos grupos polares e do tamanho molecular. Uma excelente e promissora correlação entre o coeficiente de partição octanol-água e a energia livre de adsorção na interface água-ar abre caminho para rápidos cálculos preditivos sobre a propriedade de espumantes, podendo reduzir o custo computacional em quase quatro ordens de grandeza no melhor cenário.

Palavras-chave: simulação molecular; flotação; aminas; interface gás-líquido; relação estrutura-propriedade.

Abstract

Amines are collectors widely used in the flotation of silicates in iron mining, in which their cationic form acts as a collector and their neutral form plays a role as a frother. Many studies have sought new selective collectors in the separation of minerals, but often the aspect of solubility and frothing action are neglected. In this work, a combination of computational chemistry methods was used to study such properties of several amines, as well as other relevant molecules in order to trace structure-property correlations and enable a predictive methodology for the design and virtual screening of reagents for flotation. The results showed the importance of polar groups and molecular size. An excellent and promising correlation between the octanol-water partition coefficient and the free energy of adsorption at the water-air interface opens the way for fast predictive calculations on the property of frothers, which can reduce the computational cost by almost four orders of magnitude in the best-case scenario.

Key words: molecular simulation; flotation; amines; gas-liquid interface; structure-property relationship.

1. Introdução

As aminas são os mais utilizados coletores de silicatos na flotação reversa de minério de ferro. Sua ação se dá pela adsorção eletrostática de sua forma catiônica sobre a superfície negativa dos silicatos em pH alcalino, enquanto sua forma neutra atua no sistema como espumante na interface ar-líquido (MATOS et al., 2021).

Nos últimos tempos, muitos novos reagentes têm sido desenvolvidos e testados a fim de melhorar o teor do concentrado e diminuir a perda de ferro no rejeito, para diferentes mineralogias e condições operacionais, atentos também à sustentabilidade. Muitos dos estudos voltados para coletores na flotação não focam no aspecto do reagente em solução ou na interface ar-líquido, havendo assim uma lacuna de conhecimento sobre esses importantes aspectos. O conhecimento da relação entre a estrutura molecular do reagente, suas propriedades e sua influência na flotação, é a chave para o desenvolvimento de processos mais eficazes e ambientalmente amigáveis. Um exemplo clássico está na adoção de eteraminas como substitutas das aminas graxas motivada principalmente por questões de solubilidade e seletividade, atribuídas ao grupo éter que as diferencia de suas antecessoras (ARAUJO; VIANA; PERES, 2005). Mais recentemente, novos coletores do tipo amidoamina e alcanolamina têm sido desenvolvidos e estudados como alternativas mais sustentáveis e eficientes (SILVA et al., 2022). Apesar disso, questões fundamentais podem ser aprofundadas, visando a melhoria de processos e reagentes. O estabelecimento de metodologias computacionais para tais relações tem sido o tema de nossa linha de pesquisa nos últimos anos, avaliando molhabilidade, solvatação, adsorção, organização em camadas, entre outros (CORREIA et al., 2021; SILVA et al., 2022; SILVA; CORREIA, 2019).

Recentemente, o uso química computacional para explorar a físico-química de sistemas de flotação em escala atômica cresceu consideravelmente (SILVA et al., 2021). A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e a Dinâmica Molecular (DM) são as técnicas mais populares de modelagem molecular que têm mostrado seu valor para o setor mineral. Essas abordagens permitem, entre outras coisas, o estudo de configurações moleculares, energias de interação, distribuição de carga e propriedades termodinâmicas e estruturais. Assim, elas são muito adequadas para temas como o abordado neste estudo, que dá sequência aos anteriores.

2. Objetivos

Neste estudo, objetivou-se estudar a viabilidade de métodos computacionais para o estudo de propriedades de solvatação e adsorção na interface água-ar para reagentes utilizados no setor mineral, em especial as aminas utilizadas como coletores catiônicos e o papel de sua forma molecular como espumante. Espera-se ainda avançar na modelagem preditiva de tais propriedades para desenho e triagem virtual de reagentes, visando a economia de tempo e recursos que a modelagem computacional permite em relação a ensaios de laboratório.

3. Material e Métodos

Foram selecionadas 40 moléculas para o estudo, varrendo diferentes funções orgânicas como alceno, álcool, amina primária, secundária e terciária, éter, amida, entre outros. A seleção foi baseada nos principais tipos de

reagentes coletores catiônicos (amina graxa, eteramina, diamina, eterdiamina), os principais tipos de espumantes (álcool e poli glicol), além de amins terciárias, alcanolaminas, amidoamina e óxido de amina, que são classes químicas com outras funções na indústria e que têm surgido em novas formulações de coletores na literatura recente. Alguns descritores foram selecionados para análise de relação estrutura-propriedade. Utilizaram-se o número de átomos pesados (AP), número de átomos de carbono (C), número de doadores (HBd) e de aceptores (HBa) de ligação de hidrogênio e massa molecular (MM), além de dois descritores calculados a partir da fórmula molecular, sendo estes a área superficial polar topológica (TPSA) e o volume molecular (V), calculados pela ferramenta *web* gratuitamente acessível *Molinspiration* (disponível em www.molinspiration.com).

Os modelos foram desenhados ou obtidos pela conversão através de seu código SMILES. Foram realizados cálculos DFT para obter a energia livre de solvatação (ΔG_{solv}) em água, octanol e hexadecano, utilizando o método B3LYP-D3(BJ)/6-311++g(2d,p) em conjunto com o modelo de solvente implícito SMD (*Solvation Model based on Density*) utilizando o pacote GAMESS. A partir destes valores foram calculados os coeficientes de partição octanol-água (K_{ow}) e hexadecano-água (K_{hw}), em forma logarítmica também ($\text{Log } K_{\text{ow}}$, $\text{Log } K_{\text{hw}}$).

Foram realizadas simulações de dinâmica molecular fora do equilíbrio (NEMD) para obter perfis de energia livre do processo de transferência água-ar das moléculas selecionadas, a partir dos quais foram obtidos valores de ΔG_{solv} e energia livre de adsorção na interface (ΔG_{ads}). As simulações foram realizadas em triplicata, no simulador LAMMPS, a temperatura de 298 K, utilizando os campos de força OPLS-AA e SPC/E, com parâmetros obtidos do *webserver LigParGen*. Os sistemas interfaciais foram montados com 1500 moléculas de água e uma molécula do reagente em cada caso, utilizando o software GEMS-Pack (SILVA; CORREIA, 2020).

Tanto para as simulações NEMD quanto para os cálculos DFT, variações nas metodologias foram avaliadas, como aplicação de correções. Os melhores resultados foram selecionados para cálculos e análises posteriores. Os valores de ΔG_{solv} foram comparados a dados experimentais disponíveis para um pequeno, porém diverso, grupo de validação, composto por 28 valores experimentais para solvatação em água, octanol e hexadecano, obtidos das bases de dados de referência internacional *FreeSolv* (MOBLEY; GUTHRIE, 2014) e *Minnesota Solvation Database* (MINNESOTA SOLVATION DATABASE (MNSOL) VERSION 2012, [s.d.]), nas versões mais atuais disponíveis. Os valores dos coeficientes de partição foram comparados a dados experimentais (quando disponíveis) e a ferramentas preditivas disponíveis na *web* (*Pubchem*, *Chemspider*, *Molinspiration*, *EpiSuite*).

Foi realizada uma análise de correlação dos dados utilizando o coeficiente de Pearson (r). Uma matriz de correlação foi obtida e os principais resultados foram filtrados, dando ênfase nas redundâncias e nas principais variáveis que apresentaram mais forte correlação ($|r| > 0,5$). Foram analisados subgrupos do total de amostras a fim de obter um olhar mais detalhado sobre tipos de reagentes e suas relações entre estrutura e propriedade.

4. Resultados e Discussão

Muitas informações foram obtidas das análises de correlação, sendo as mais relevantes ressaltadas aqui. Foi observado que alguns dos descritores selecionados eram redundantes, correlacionados entre si em altíssimo

grau e/ou mostrando o mesmo comportamento frente as demais variáveis. Estes podem ser separados em dois grupos. AP, C, MM e V apresentaram $|r| > 0,98$ entre si. Esses descritores devem, em tese, se relacionar bem com a magnitude geral da solvatação e da adsorção, especialmente a componente apolar, e isso foi de fato observado pelos valores de ΔG e as componentes apolares destes, em especial para hexadecano e octanol. Dentre estes AP, C e MM têm a vantagem de serem conhecidos a priori a partir da fórmula da molécula, porém não conseguem distinguir isômeros. Já V precisa ser calculado, mas diferencia isômeros. Isso justifica sua escolha frente aos outros. Apesar disso, a diferença ainda é pequena, evidenciando a necessidade de um descritor mais específico para lidar com isomeria, como o número de ligações rotacionáveis ou a medida de complexidade molecular, por exemplo. Já TPSA, HBa, HBd e HBa+d, apresentaram um valor médio de $|r|$ de 0.82, chegando a 0,96 para o par TPSA-HBa+d. Esses descritores devem se relacionar com a hidrofilicidade e polaridade, o que foi confirmado pelos valores de ΔG e as componentes polares destes, em especial para água e octanol, exceto pelo HBd, que mostrou correlação bem mais fraca que os outros três com as variáveis analisadas ($|r|$ médio $\sim 30\%$ do $|r|$ médio dos outros três).

A viabilidade dos métodos usados para cálculo de ΔG foi validada como mostra a Figura 1. Nota-se que os valores calculados considerando os melhores casos estão dentro da faixa do erro médio experimental, configurando um satisfatório acordo entre os valores calculados e a referência. Apesar do maior erro para ΔG_{solv} em água de NEMD comparado a DFT, a primeira fica dentro da margem de erro experimental com a correção entrópica aplicada, e permite uma descrição mais completa da física do processo de transferência entre fases, além de permitir aferir ΔG_{ads} , que não é calculável pelo método DFT utilizado aqui, sendo ainda passível de refinamentos para melhoria de sua acurácia.

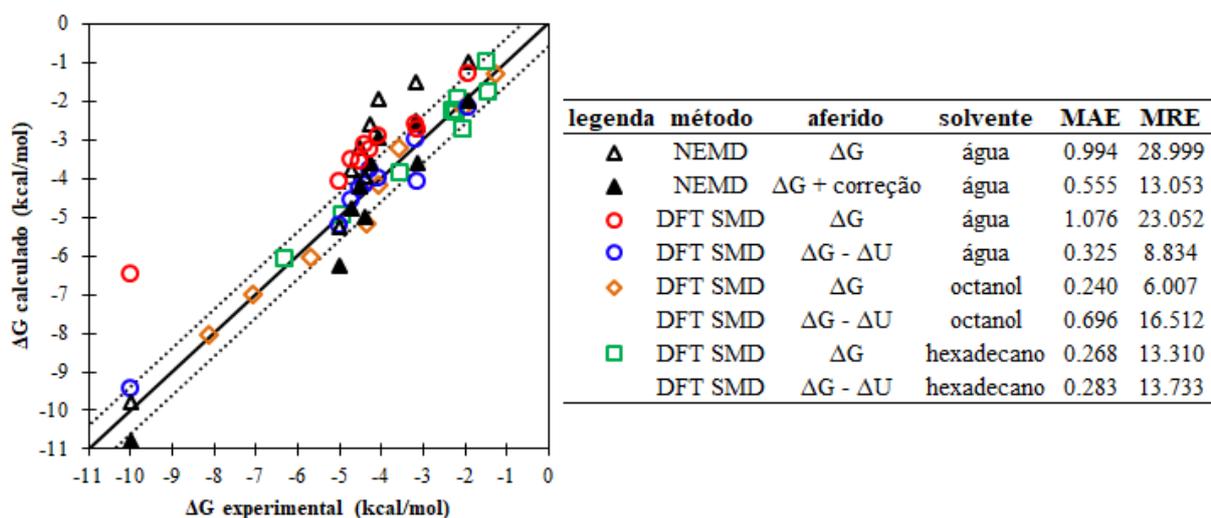


Figura 1. Validação dos métodos de DFT e NEMD utilizados para cálculos de ΔG . As linhas tracejadas demarcam a região dentro do erro médio experimental dos dados de referência, 0,6 kcal/mol.

Os valores de K_{ow} e K_{hw} calculados neste trabalho também se encontram dentro da faixa de valores observada na literatura e obtida pelas ferramentas preditivas testadas. A correlação entre $\text{Log } K_{\text{ow}}$ calculado aqui e miLogP (estimador de $\text{Log } K_{\text{ow}}$ da ferramenta *Molinspiration*) é mostrada na Figura 2 para ilustrar o acordo dos dados.

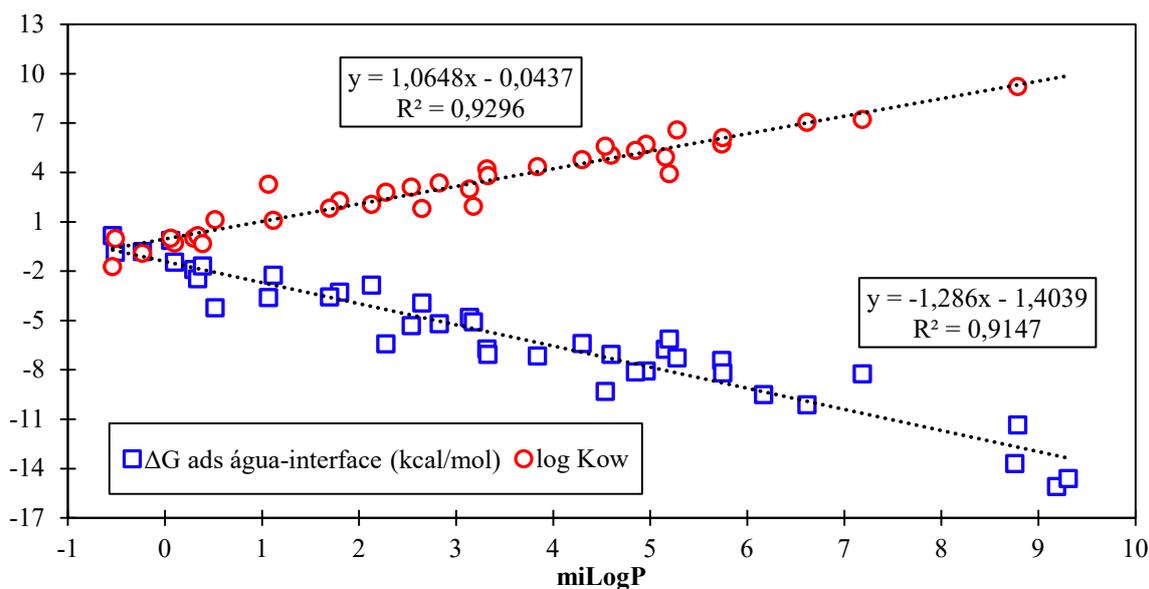


Figura 2. Correlação entre $\text{Log } K_{ow}$ (círculos vermelhos) e ΔG_{ads} (quadrados azuis) calculados e miLogP .

A Figura 2 também apresenta a correlação entre ΔG_{ads} e $\text{Log } K_{ow}$ observada. Este resultado tem um potencial extraordinário para viabilizar uma metodologia rápida e versátil, visto que a energia de adsorção demanda simulações longas e em réplicas, enquanto os cálculos de solvatação por DFT são mais simples de preparar e executar, além de mais rápidos, enquanto os cálculos de miLogP pelo *Molinspiration* são realizados em segundos, precisando apenas da fórmula estrutural ou código SMILES da molécula, acarretando num ganho de tempo computacional de quase quatro ordens de grandeza, podendo ser cerca de 7000 vezes mais rápida. Isso abre a possibilidade para uma robusta e versátil metodologia de desenho e triagem virtual de reagentes.

A Figura 3 mostra como ΔG_{ads} e $\text{Log } K_{ow}$ se comportam em função de V , enquanto cada grupo químico corresponde um valor de TPSA fixo, baseado em sua arquitetura molecular.

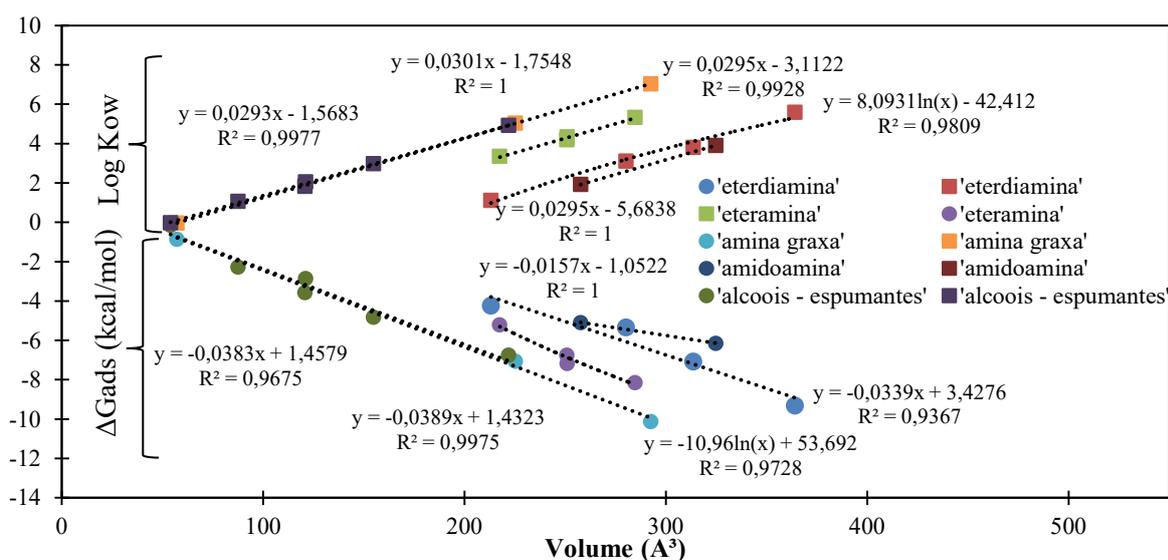


Figura 3. Correlação entre $\text{Log } K_{ow}$ e ΔG_{ads} calculados x Volume molecular para diferentes classes químicas de crescente grau de grupos funcionais polares.

No que tange aos detalhes das relações de estrutura-propriedade dos reagentes estudados, notou-se que as métricas de V e TPSA e combinações destas são excelentes para descrever as propriedades aferidas dentro de séries análogas. É notável que quanto maior V maior os valores absolutos das métricas (mais volume hidrofóbico), e quanto mais grupos polares, maior TPSA, menor o valor das métricas (mais área hidrofílica). Nota-se altíssima similaridade no comportamento dos álcoois espumantes e das aminas graxas, coerente com sua arquitetura análoga, trocando apenas o grupo de cabeça álcool por amina, ambos muito polares. A adição de mais grupos polares como éter e amina secundária gradativamente faz a molécula mais solúvel no meio aquoso e menos tendenciosa a adsorver na interface, comparativamente, de acordo com a energia livre. Próximas etapas levarão a correlação destas quantidades com a solubilidade e concentração micelar crítica desses reagentes.

5. Conclusões

Uma metodologia quimiométrica integrada composta de quimioinformática, modelagem e simulação molecular e análise estatística de dados foi concretizada para o estudo de propriedades de reagentes de flotação, com ênfase em sua solvatação e adsorção na interface água ar, aspectos bastante relacionados ao papel de espumante. O efeito de grupos polares como éter, amina, álcool e amida, bem como o tamanho molecular, foram evidenciados pela análise comparativa de moléculas análogas. A excelente correlação entre ΔG_{ads} e $\text{Log } K_{ow}$ se apresenta como um achado extremamente promissor, visto que a energia de adsorção demanda simulações longas e em réplicas, enquanto os cálculos de solvatação por DFT são mais simples de preparar e executar, além de mais rápidos, sendo que os cálculos de $\text{Log } K_{ow}$ por modelos de correlação de dados por ferramentas robustas já existentes, como o *Molinspiration*, são realizados em segundos, precisando apenas da fórmula estrutural ou código SMILES da molécula desejada. O ganho de tempo computacional na possibilidade de substituir a metodologia usando NEMD por cálculos de miLogP é de quase quatro ordens de grandeza, podendo ser cerca de 7000 vezes mais rápida. Isso abre a possibilidade para uma integrada, robusta e versátil metodologia de desenho e triagem virtual de reagentes para processamento mineral e metalurgia extrativa. Mais desdobramentos das análises e resultados aqui apresentados estão sendo realizados, bem como a extensão da metodologia para mais moléculas e para mais propriedades relevantes.

6. Agradecimentos

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

7. Referências Bibliográficas

ARAUJO, A.C.; VIANA, P.R.M.; PERES, A.E.C. Reagents in iron ores flotation. **Minerals Engineering**, [S. l.], v. 18, n. 2, p. 219-224, 2005. DOI: 10.1016/j.mineng.2004.08.023. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S089268750400295X>.

CORREIA, J.C.G.; SILVA, L.A.; PEREIRA, Alexandre Moni; BASTOS, Leonardo C.; CARAUTA, Alexandre Nelson Martiniano; SILVA, Klaydison C. Properties of Laurixamine and Lauramidopropyl Dimethylamine surfactants in aqueous medium studied by Molecular Dynamics and DFT. *In: ANAIS DO XXI SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA 2021*, Belo Horizonte - MG. **Anais [...]**. Belo Horizonte - MG Disponível em: <https://proceedings.science/sbqt-2021/papers/properties-of-laurixamine-and-lauramidopropyl-dimethylamine-surfactants-in-aqueous-medium-studied-by-molecular-dynamics-?lang=en>. Acesso em: 3 fev. 2022.

MATOS, Vanderson Eney de; NOGUEIRA, Stephânia da Consolação Silva; KOWALCZUK, Przemyslaw B.; SILVA, Gilberto Rodrigues Da; PERES, Antônio Eduardo Clark. Differences in Etheramines Froth Properties and the Effects on Iron Ore Flotation. Part I: Two-Phase Systems. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, [S. l.], v. 43, n. 2, p. 209–216, 2021. DOI: 10.1080/08827508.2021.1875461. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/08827508.2021.1875461>.

Minnesota Solvation Database (MNSOL) version 2012. [s.d.]. Disponível em: <https://conservancy.umn.edu/handle/11299/213300>. Acesso em: 2 nov. 2022.

MOBLEY, David L.; GUTHRIE, J. Peter. FreeSolv: a database of experimental and calculated hydration free energies, with input files. **Journal of Computer-Aided Molecular Design** 2014 28:7, [S. l.], v. 28, n. 7, p. 711-720, 2014. DOI: 10.1007/S10822-014-9747-X. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10822-014-9747-x>. Acesso em: 2 nov. 2022.

SILVA, Klaydison et al. Comparison between etheramine and amidoamine (N-[3-(dimethylamino)propyl]dodecanamide) collectors: Adsorption mechanisms on quartz and hematite unveiled by molecular simulations. **Minerals Engineering**, [S. l.], v. 180, p. 107470, 2022. DOI: 10.1016/j.mineng.2022.107470. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0892687522000802>.

SILVA, L. A.; CORREIA, Julio Cesar Guedes. Evaluation study of depressants used in flotation of iron and phosphate ore by molecular modeling. *In: VIII JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO INSTITUCIONAL – PCI/CETEM 2019*, Rio de Janeiro. **Anais [...]**. Rio de Janeiro p. 210-216.

SILVA, L. A.; GARROT, Thiago Guedes; PEREIRA, Alexandre Moni; CORREIA, Julio C. G. Historical perspective and bibliometric analysis of molecular modeling applied in mineral flotation systems. **Minerals Engineering**, [S. l.], v. 170, p. 107062, 2021. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107062. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0892687521002910>.

SILVA, Lucas A.; CORREIA, Julio 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. DOI: 10.1021/acs.jcim.9b00740. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jcim.9b00740>.

Aplicação de técnicas analíticas não destrutivas na caracterização de pedras preciosas: estudo de caso do euclásio rosa-alaranjado da Bahia

Non-destructive analytical techniques applicated to gemstones characterization: case study pink-orange euclase from Bahia

Luiza Almeida Villar de Queiroz
Bolsista PCI, Geóloga, M.Sc.

Jurgen Schnellrath
Supervisor, Geólogo, D. Sc.

Resumo

Por volta do ano de 2016, nas serras de Paramirim e Catolés - BA foi encontrada uma nova gema denominada euclásio rosa-alaranjado da Bahia. Amostras brutas de euclásio foram recebidas no Laboratório de Pesquisas Gemológicas – LAPEGE para identificação e caracterização. Além dos parâmetros gemológicos básicos medidos, técnicas de espectroscopia não destrutivas foram aplicadas neste estudo. Todas as amostras analisadas apresentaram propriedades gemológicas e químicas equivalentes, entretanto, as características de morfologia, zoneamento de cor e de inclusões demonstram particularidades significativas. Espectroscopia UV-Vis-NIR revela a presença de traços do íon Mn^{3+} como principal responsável pela cor rosa alaranjada. A nítida relação da concentração do elemento manganês com a intensidade da cor rosada pode ser demonstrada por LA-ICP-MS. Espectroscopia Micro-Raman foi aplicada para identificar as inclusões sólidas presentes nos cristais. As ocorrências distantes entre si em aproximadamente 30 km, indicam uma mesma origem geológica.

Palavras-chave: euclásio, espectroscopia, causa de cor, hidrotermalismo.

Abstract

In around the year of 2016, at the Paramirim and Catolés mountains range in Bahia-BRA, fascinating pink-orange euclase crystals with gemological quality was discovered. Rough euclase samples were submitted to the Gemological Research Laboratory – LAPEGE to identification and characterization. In addition to the basic gemological parameters measured, non-destructive spectroscopy techniques were applied to this study. All analyzed samples revealed equivalent gemological and chemical properties, however, the morphology, color zoning and inclusion characteristics showed significant particularities. UV-Vis-NIR spectroscopy indicates the presence of traces of the Mn^{3+} ion as the main responsible for the orange-pink color. The clear relationship between manganese element concentration and pink color intensity was demonstrated by LA-ICP-MS. Micro-Raman spectroscopy was applied to identify the solid inclusions present in the crystals. The occurrences distant from each other in approximately 30 km, indicate the same geological origin.

Key words: euclase, spectroscopy, cause of color, hydrothermalism.

1. Introdução

O Brasil é mundialmente conhecido por conter uma diversidade mineral invejável e também pela vasta produção de pedras preciosas. Considerado um mineral raro, o euclásio foi primeiramente encontrado na região de Ouro Preto – MG e descrito por Haüy em 1792. Posteriormente descoberto em outros locais do planeta, este nesossilicato hidratado de alumínio e berílio ($\text{BeAlSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), se apresentava, na maioria das vezes, como cristais incolores, amarelados ou em tons azuis ou verdes. Apesar de Chaves & Karfunkel (1994) citarem a ocorrência de um grão rolado de tonalidade rosada, somente em 2016, após análise no Laboratório de Pesquisas Gemológicas – LAPEGE/CETEM ficou efetivamente conhecido o euclásio na cor rosa alaranjada.

No momento em que foi submetido ao LAPEGE o material foi prontamente identificado como euclásio e chamou a atenção, tanto pela coloração incomum como pela bela cristalização e qualidade gemológica. A cor, além de ser o principal atrativo de uma gema, está muitas vezes associada à química de elementos traços e, portanto, revelam dados acerca do ambiente de formação. O presente trabalho visa à caracterização das amostras de euclásio rosa-alaranjado proveniente das serras de Paramirim e de Catolés, Bahia, com o uso de técnicas básicas e avançadas de espectroscopia aplicadas na gemologia.

2. Objetivos

Caracterizar amostras de euclásio rosa-alaranjado da Bahia, através de técnicas não destrutivas.

- Determinação das propriedades físicas e óticas do material analisado;
- Descrição macro e microscópica das amostras;
- Determinação da química dos cristais, incluindo os elementos traços;
- Identificação mineralógica e química das inclusões sólidas presentes;
- Correlações entre a química apresentada, a paragênese mineral das inclusões com o ambiente de formação geológica das gemas.

3. Material e Métodos

Setenta e cinco amostras de euclásio foram analisadas, dentre elas cristais inteiros, clivagens e fragmentos. Análise de espectroscopia Raman, utilizando-se o GL Gem Raman de laser verde (532 nm), foi realizada para confirmação do espécime mineral. As amostras foram pesadas e numeradas individualmente. Foi obtido também o valor de densidade relativa através de balança hidrostática de precisão da Mettler Toledo, modelo JP1603C.

Todas as amostras foram cuidadosamente analisadas em microscópio gemológico de imersão, empregando o líquido 1-bromonaftaleno ($n = 1,66$). Os índices de refração dos cristais de euclásio foram medidos utilizando-se o refratômetro gemológico. As inclusões observadas pelo método de microscopia foram registradas fotograficamente e algumas delas selecionadas para posterior identificação.

O estudo de causa de cor foi realizado no Instituto de Mineralogia e Física de Materiais e Cosmoquímica da Universidade de Sorbonne, Paris (GILLES-GUÉRY et al. 2022a). Utilizou-se um espectrômetro UV-Vis-NIR da

Perkin Elmer, modelo Lambda 150 no modo de transmissão em escala de 330–2.000 nm ($30.000\text{--}5.000\text{ cm}^{-1}$) com resolução de 1 nm e um feixe de dimensões de 4×4 mm. Adicionalmente, em amostra de zoneamento de cor bem definido em formato de ampulheta, foi aplicada a técnica de ablação a laser associada com um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS) para comprovar a relação de cor com o suposto elemento cromóforo. Embora considerada uma técnica minimamente destrutiva, apenas um feixe com diâmetro de 110µm foi utilizado para volatilizar um volume ínfimo do material para a análise. Utilizou-se o La-ICP-MS da Neptune-Plus acoplado ao laser photon-machines do laboratório multiusuários – MultiLab da UERJ ajustado para análise da massa 55 do íon manganês.

As inclusões selecionadas através da microscopia ótica foram analisadas pelo método de microscopia eletrônica de varredura em associação com a análise química semi-quantitativa através de EDS. Utilizou-se um microscópio MEV Hitachi modelo TM3030, acoplado ao sensor Bruker Quantax 70 EDS do Laboratório Multiusuário de Caracterização Tecnológica – LMCT/CETEM. Adicionalmente, para determinação dos minerais presentes como inclusões nas amostras selecionadas, foi utilizado micro espectrômetro Raman da marca WITec modelo alfa300 R disponibilizado pelo Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno – CTNANO/UFMG. O aumento utilizado foi de 50x com uma lente objetiva e o laser empregado foi de 532 nm com potência máxima de 20 mW. Os espectros foram coletados com acumulações de seis leituras consecutivas e um tempo de integração de cinco segundos, resultando em resoluções de aproximadamente 5 cm^{-1} .

As etapas de reconhecimento em campo foram realizadas em dezembro de 2020 e em outubro de 2021 na busca de correlações litológicas com o ambiente de formação. Utilizou-se como base o mapeamento regional 1:200.000 do projeto Ibitiara – Rio de Contas efetuada por CPRM/CPBM (GUIMARÃES et al., 2005), onde foram plotadas as ocorrências do Lote 1 (visitada) e do Lote 2 (inferida).

4. Resultados e Discussão

Os índices de refração obtidos para o material analisado foram de 1,652 – 1,673 com birrefringência de 0,021. A densidade relativa medida foi de $3,10\text{ g/cm}^3$. Embora todas as amostras analisadas tivessem características físicas, óticas e químicas equivalentes, por meio da aparência física e feição cristalográfica foi possível distinguir dois grupos de cristais. Os primeiros, denominados Lote 1, com um total de 104,8 g de material analisado e o Lote 2, com 35,5 g. O Lote 1 possui cristais mais alongados paralelamente ao eixo cristalográfico c e exibem, além de faces prismáticas, também faces pinacoidais {001}. Entretanto, a maior parte dos exemplares se apresenta clivada na direção {010}. Macroscopicamente a coloração é homogeneamente distribuída (Figura 3A). Os cristais do Lote 2 demonstram superfícies estriadas e um zoneamento setorial de cor destacado, com áreas rosa alaranjadas mais intensas no interior do cristal e quase incolores nas bordas (Figura 1B). Amostras de ambos os lotes apresentaram pleocroísmo visível a olho nu, variando de rosa mais intenso a um rosa-alaranjado mais pálido, em função da direção de observação.

Com o espectrômetro Raman foi possível obter informações vibracionais do material. Os resultados obtidos foram correlacionados a base de dados mineralógicos The RRUFF™ Project. Através deste método foi possível

confirmar a substância como euclásio, resultado compatível também com os valores de índices de refração e densidade medidos. Foram observadas diferenças nos espectros em função da direção do feixe de laser em relação aos eixos cristalográficos. Por este motivo, para fins de comparação, foram utilizados espectros adquiridos com o feixe incidindo sobre o plano de clivagem, direção esta que coincide com o eixo b das amostras e seguindo a mesma orientação cristalográfica para os demais eixos. Na figura 2 são apresentados os respectivos espectros das duas ocorrências. Como era de se esperar, as diferenças são mínimas.

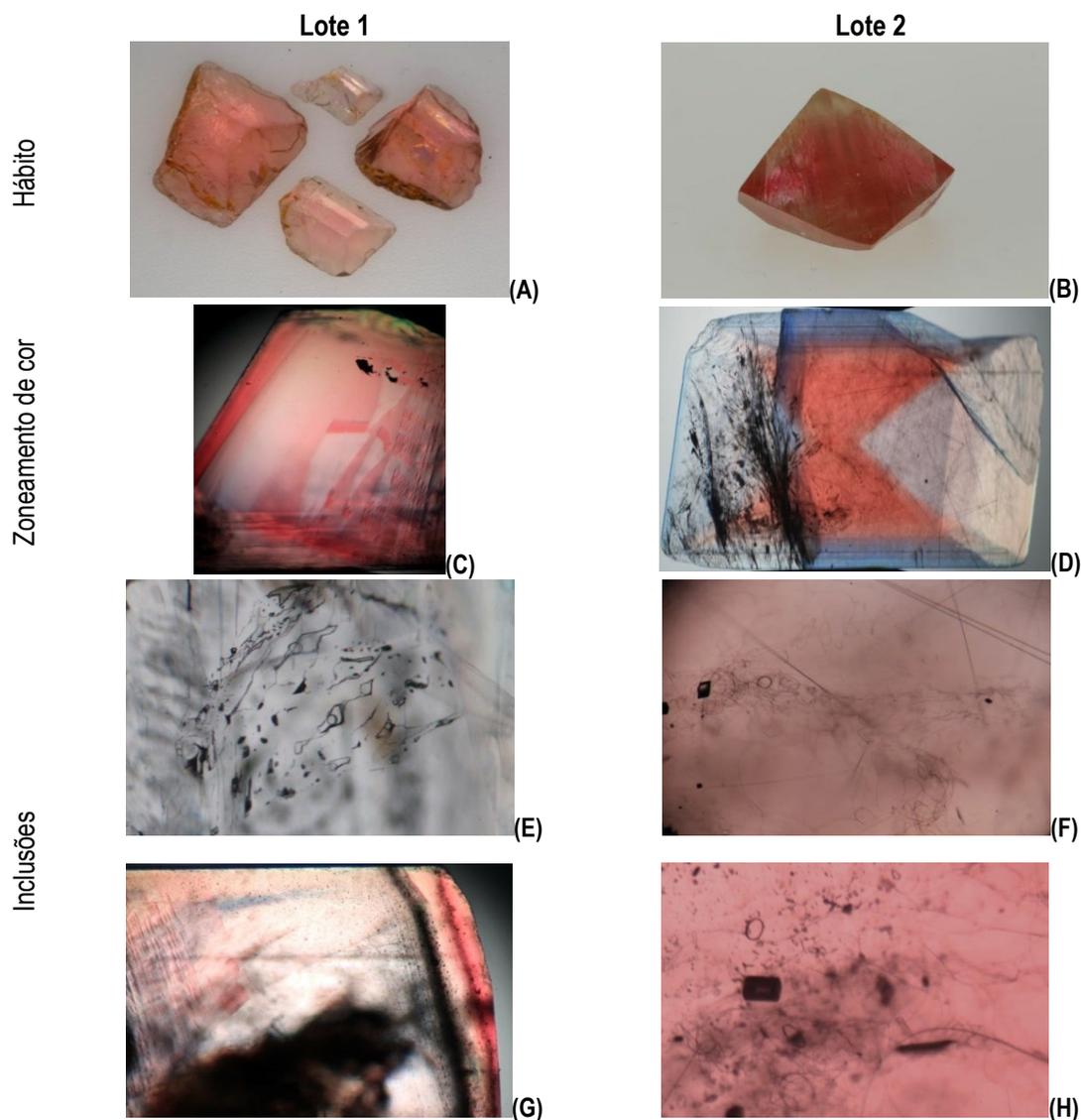


Figura 1. Quadro comparativo entre amostras dos Lotes 1 e 2. (A) Hábito, cristais clivados e com coloração macroscopicamente homogênea. O euclásio maior pesa 2,68 gramas; (B) Cristal inteiro (5,75 g) com superfície estriada e interior com coloração mais intensa que nas bordas; (C) Padrão complexo de zoneamento de cor visível em microscopia. A altura do cristal mede 3,2 mm; (D) Zoneamento de cor em padrão ampulheta. Largura do cristal mede 14,8 mm; (E) Inclusões fluidas revelando dois líquidos imiscíveis e uma fase gasosa. Largura da foto tem 3,9 mm; (F) Inclusões “fibrosas” em diferentes padrões, retilíneos, curvados, encaracolados e circulares. Feições romboédricas também estão presentes. Largura da imagem mede 3,8 mm; (G) Inclusões formando “phantoms” escuros e zoneamento de cor com destaque a concentração de cor mais intensa no topo do cristal. Largura do cristal 9,3 mm; (H) Inclusões cilíndricas e em forma de anéis entremeadas às “fibras”. Largura da imagem mede 1,3 mm. Imagens de C a H realizadas em luz transmitida difusa e polarizada.

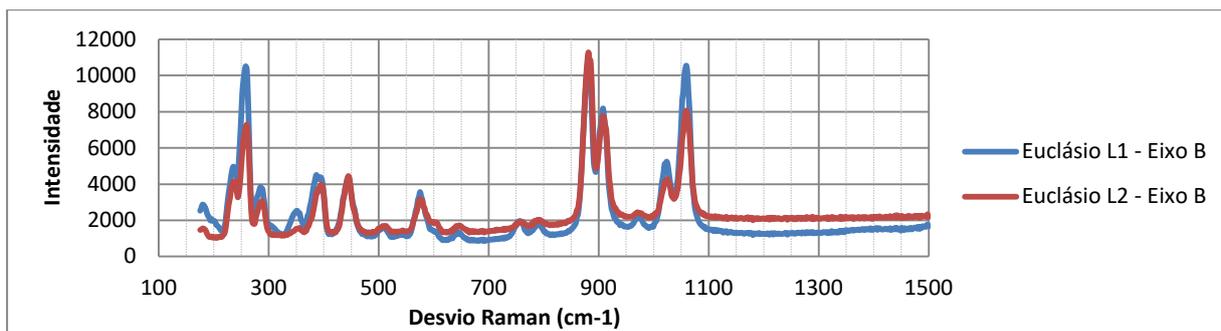


Figura 2. Espectro Raman comparativo entre amostras dos lotes 1 e 2 adquiridos na direção do eixo b dos cristais.

A espectroscopia de absorção na faixa da luz visível foi aplicada para o estudo de causa de cor nos cristais. O estudo de Gilles-Guéry et al. (2022a) demonstrou que o manganês é o principal responsável pela cor rosa alaranjada, embora presente em concentrações muito baixas (GILLES-GUÉRY et al. 2022b). As duas bandas principais na Figura 3, em 481 nm (20.790 cm^{-1}) e 532 nm (18.796 cm^{-1}), são transições de spin permitidas (s-a) do íon Mn^{3+} em substituição ao íon Al^{3+} no sítio octaédrico. Foram assinaladas também transições de spin proibidas (s-f) do mesmo íon de manganês, mas também de Fe^{3+} nos sítios de alumínio. Outros dois picos marcantes são observados em 980 nm (10.200 cm^{-1}) e 756 nm (13.227 cm^{-1}), sendo que o primeiro foi atribuído à presença de OH e o segundo ainda sem explicação (GILLES-GUÉRY et al. 2022a). Ligeiras variações de energia e intensidade destas bandas e picos podem ser atribuídas a diferenças de orientação dos cristais e à sua natureza pleocróica.

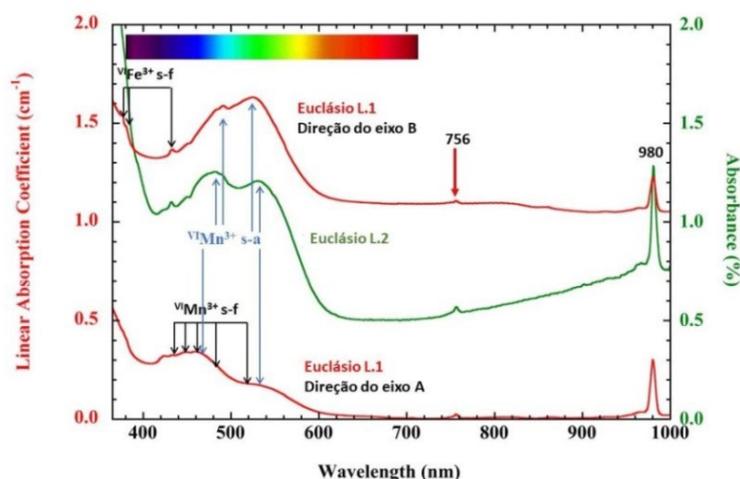


Figura 3. Espectro UV-Vis-NIR gerado para amostras dos lotes 1 (em duas direções) e amostra do lote 2 (sem orientação). Modificado de Gilles-Guéry et al. (2022b).

De fato, ao analisar uma clivagem de amostra do segundo lote no LA-ICP-MS, ficou evidente a relação de concentração do elemento manganês com a coloração rosada no cristal. Os resultados indicam que nas áreas visualmente incolores a concentração média de Mn foi de 10 ppm, enquanto as áreas de coloração rosa mais intensa, apresentaram média de concentração de Mn de 44 ppm.

Análise das inclusões em amostras dos dois lotes demonstrou significativa diferença. Os exemplares do primeiro grupo apresentaram poucas inclusões, a maior parte delas fraturas cicatrizadas contendo inclusões fluidas bifásicas. Em algumas amostras foi possível distinguir a presença de dois líquidos imiscíveis mais a presença de uma fase gasosa (Figura 1E). Frequentemente concentrados nas últimas fases de cristalização, formando “phantoms” escuros, foram observados diminutos cristais bem formados, de tamanhos menores que um micrômetro (Figura 1G). Além disso, apesar de macroscopicamente aparentarem possuir uma cor uniformemente distribuída, é possível verificar ao microscópio gemológico de imersão um complexo zoneamento de cor em algumas amostras deste lote (Figura 1C e G).

Amostras do segundo lote apresentaram em sua totalidade zoneamento de cor bem definido, em formato de ampulheta, marcado por dois setores de cor rosa-alaranjado e dois incolores (Figura 1D). Inclusões de aparência fibrosa em formatos diversos e curiosos estavam presentes em todos os exemplares analisados. As “fibras” (Figura 1F) possuíam contornos retilíneos, curvados e até encaracolados, tanto em padrões errantes e lanosos, como perfeitamente circulares ou em formato de mola perfeita. Outra inclusão bastante perturbadora e incomum foram cilindros perfeitamente formados e aparentemente vazios em seu interior (Figura 1H). Além destes, outros minerais em formatos prismáticos, romboédricos e placosos puderam ser observados no interior dos cristais de euclásio. Os minerais placosos se apresentaram em formatos tabulares semi-hexagonais, comumente formando agregados esféricos e raramente em plaquetas isoladas.

Devido às características incomuns das inclusões presentes nas amostras do Lote 2, foram efetuadas análises adicionais com MEV e micro Raman. As “fibras” analisadas se demonstraram vazias, tanto nas imagens do MEV, como através da ausência de sinal Raman específico. Os romboedros de maior relevo e dimensões, observados através de microscopia, estavam igualmente vazios, enquanto os menores e menos visíveis foram identificados como dolomita pelo espectro Raman. Cristais prismáticos de quartzo foram também analisados e estão comumente presentes nas amostras. Adicionalmente, foi encontrado mineral de hábito diferenciado, mas a sua inequívoca identificação ainda requer estudos mais aprofundados. Quimicamente se trata de um fosfato/arsenato de alumínio e lantânio. Embora uma busca no banco de dados RRUFF não tenha logrado encontrar um espectro similar ao colhido, foi possível verificar a presença de H₂O, ou seja, trata-se de um fosfato/arsenato hidratado e a presença de bandas que sugerem uma semelhança com a florencita-(La) (FROST et al., 2013).

As inclusões circulares e cilíndricas também estavam vazias. Em MEV foi possível observar as paredes lisas das inclusões cilíndricas e nenhum dado diferente do hospedeiro euclásio foi obtido. Análises efetuadas em espectrômetro micro Raman corroboraram com os resultados de MEV, indicando serem estruturas vazias. Também não foi possível obter um espectro Raman das plaquetas de possível filossilicato, mesmo focando nas inclusões menos alteradas e com clara birrefringência. Este resultado reforça a hipótese de se tratar de material micáceo, sabidamente um mineral de difícil determinação por esta técnica.

Ambas as ocorrências de euclásio rosa-alaranjado são associadas a veios de quartzo que ocorrem com frequência na região cortando as rochas encaixantes. Vale lembrar que, na verdade, os garimpeiros estavam à procura de quartzo com inclusões fibrosas quando, por mero acaso, encontram o euclásio.

5. Conclusões

Com base nas inclusões e características cristalográficas, foi possível chegar à conclusão da existência de duas fontes distintas para os cristais de euclásio rosa-alaranjado. Embora a cristalização do euclásio de ambas as localidades tenha ocorrido no mesmo ambiente geológico, a incidência de diferentes inclusões indica pequenas variações. Acredita-se que, a depender das rochas encaixantes por onde percolaram os fluidos hidrotermais, que deram origem aos cristais de euclásio, estas liberaram mais ou menos material ou elementos químicos de modo a permitir essas diferenças. A presença de Mn^{3+} como elemento cromóforo sugere um ambiente oxidante de formação. Isto é corroborado pela presença de viridina (mangano-andaluzita) encontrada pelos autores na Serra do Paramirim. Interessante observar que, enquanto no euclásio o Mn^{3+} imprime uma coloração rosa-alaranjado, na viridina o mesmo íon resulta em uma cor verde intensa (SCHNELLRATH, 1989). Estudos adicionais estão em desenvolvimento para melhor entender a gênese desta gema tão rara.

6. Agradecimentos

Agradeço imensamente ao CETEM por toda infraestrutura disponibilizada para esta pesquisa, em especial a do Laboratório de Pesquisas Gemológicas – LAPEGE. Agradeço também pela parceria e apoio à Dra. Hallen Daniel Calado e ao Thiago Campolina do Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno – CTNANO / UFMG, e ao Dr. Mauro Geraldês e toda equipe do Laboratório MultiLab da UERJ. É importante ressaltar que a integração com outros laboratórios e centros de pesquisas foi fundamental para o desenvolvimento desta pesquisa. Por último agradeço ao CNPq/MCTI pelo suporte financeiro através da bolsa PCI.

7. Referências Bibliográficas

- CHAVES, M.L.S.C. & KARFUNKEL, J. 1994. Novas ocorrências de euclásio em Minas Gerais. **Boletim IG-USP**. Série Científica, 25, 53-60.
- FROST, R.L., XI, Y., SCHOLZ, R., TAZAVA, E. 2013. Spectroscopic characterization of the phosphate mineral florencite-La – $LaAl_3(PO_4)_2(OH, H_2O)_6$, a potential tool in the REE mineral prospection, **Journal of Molecular Structure**, volume 1037, Pages 148-153.
- GILLES-GUÉRY, L., GALOISY, L., SCHNELLRATH, J., BAPTISTE, B. & CALAS, G. 2022a. Mn^{3+} and the pink color of gem-quality euclase from northeast Brazil. **American Mineralogist**, 107(3), 489-494.
- GILLES-GUÉRY, L., QUEIROZ, L.A.V.Q., SCHNELLRATH, J., WILLIAMS, B., WILLIAMS, C., BARBOSA, T.C., LAURS, B.M., GALOISE, L. & CALAS, G. 2022b. Pink Orange Euclase from Bahia, Brazil. **The Journal of Gemmology** 38(1), 44-62.

GUIMARÃES, J.T., MARTINS, A.A.M., FILHO, E.L.A., LOUREIRO, H.S.C., ARCANJO, J.B.A., DAS NEVES, J.P., ABRAM, M.B., DA SILVA, M.D.G. 2005. Projeto Ibitiara - Rio de Contas: Estado da Bahia. Programa Recursos Minerais do Brasil, Escala 1:200.000. **CPRM – Serviço Geológico do Brasil and CPBM – Companhia Baiana de Pesquisa Mineral, Salvador, Brazil, 157 pp.**

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.

SCHNELLRATH, J. 1989. **Brasilianische Andalusite und Zink-Staurolithe von Edelsteinqualitaet: Chemismus, Bildungsbedingungen, Optische und Kristallographische Eigenschaften.** Tese de doutorado, Universidade Johannes Gutenberg, Mainz, Alemanha, 126 pp.

Impressão 3D de partes de monumentos pétreos

3D printing of parts of stone monuments

Marceli do Nascimento da Conceição

Bolsista PCI, Química, D.Sc.

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

Supervisor, Eng. Químico, D. Sc.

Resumo

Os monumentos históricos são tesouros das sociedades que ao longo do tempo passam por deterioração tanto pelo intemperismo natural ou pela ação antrópica. Verificam-se diversos monumentos com perdas de partes importantes, como braços, cotovelos, narizes e até mesmo cabeça, sendo essa reposição de extrema dificuldade. Neste contexto, a tecnologia 3D pode ser adequada, pois permite controlar a geometria da peça, gerando partes de monumentos fiéis às originais, que posteriormente poderão ser pinados, ou seja, presos com pinos. Baseado nisso, o presente trabalho teve como objetivo verificar a viabilidade de aplicar a impressão 3D do tipo Moldagem Por Fusão e Deposição (FDM) utilizando-se o filamento de impressão enriquecido com carga mineral idêntica ao monumento que se quer restaurar. Neste trabalho foi utilizado o Poli(ácido láctico)(PLA), onde se adicionou de 5 a 30%, em massa, de carga mineral (Calcário Bege Bahia). Os resultados contendo 30%, comparados a 0% de carga, indicaram que há preservação da massa molar, aumento de densidade de 1,3 para 1,5 g.cm⁻¹, a resistência à tração aumenta de 1,9 para 2,4 MPa, diminuição do brilho de 40 para 5%, a luminosidade aumenta de 60 para 75%, indicando clareamento da peça e ocorre melhor dispersão de carga na matriz polimérica visto que os aglomerados diminuem de 40 para 10 µm. Tais resultados permitem concluir a viabilidade da adição de cargas minerais no filamento de impressora 3D, com ganhos de resistência mecânica e térmico, permitindo a confecção de partes de monumentos tombados de forma precisa que poderão ser pinadas no monumento.

Palavras-chave: restauração, impressão 3D, monumento histórico.

Abstract

Historical monuments are treasures of societies that over time undergo deterioration either by natural weathering or by the direct action of man through vandalism. Thus, there are several monuments with loss of important parts, such as arms, elbows, noses and even the head, and this replacement is extremely difficult. In this context, 3D technology may be suitable, as it allows controlling the geometry of the desired part, generating parts of monuments that are 100% faithful to the originals. Based on this, the present work aims to verify the feasibility of applying 3D printing of the Fusion and Deposition Molding (FDM) type using the printing filament enriched with the mineral filler identical to the monument to be restored. In this work, the Polylactic acid (PLA) filament was used, to which 5 to 30% of mineral filler (Limestone Bege Bahia) was added. The results

containing 30% of mineral filler indicated that there is a preservation of the molar mass, there is an increase in density from 1.3 to 1.5 g.cm⁻¹, the tensile strength increases from 1.9 to 2.4 MPa, there is a decrease in brightness from 40 to 5°, the brightness increases from 60 to 75%, indicating lightening of the part and better dispersion of charge occurs in the polymer matrix as the agglomerates decrease from 40 to 10 µm. These results allow us to conclude the feasibility of adding mineral fillers to the printer filament, with gains in mechanical strength, allowing the making of parts of fallen monuments.

Keywords: restoration, 3D printing, historic monument.

1. Introdução

Os monumentos históricos sofrem degradação natural ao longo do tempo por ação do ambiente, como por exemplo, a chuva ácida, a maresia e raios ultravioletas ou pela ação humana como o vandalismo de partes do monumento, incêndios que diminuem a resistência do monumento ou até mesmo o furto completo do mesmo (SOUZA e RIBEIRO, 2021; DALTO et al., 2018; RICARDO et al., 2017).

A degradação natural, ocorre devido a ação dos gases SO_x, NO_x e CO_x, liberados na queima de combustíveis fósseis por meio de veículos e indústrias, que ao entrarem em contato com as gotículas de água nas nuvens geram a chuva ácida (Figura 1A (BHATTA, 2022)) que ao longo do tempo tem ação destruidora nos monumentos. Além disso, a ação da maresia é responsável pela penetração dos sais em suspensão nos poros das rochas, causando eflorescência (Figura 1B), capaz de gerar desordem no sistema estrutural e, conseqüentemente, perda de resistência mecânica e destruição de partes do monumento.

As degradações antrópicas dos monumentos são apresentadas com perdas de partes dos monumentos pela simples ação de vandalismo (Figura 1C, (JACOBY, 2020).), relacionado a algum sinal de protesto ou revolta ou, o que ocorre na maioria dos casos, o furto de peças metálicas que estão associadas aos materiais pétreos, ocorrendo então a destruição da parte rochosa. Há também casos de incêndios (Figura 1D) propositais ou acidentais que fazem com que as rochas sejam submetidas a temperaturas, em muitas das vezes, superior à 1800°C, causando grandes alterações nas rochas, diminuição da resistência mecânica e destruição parcial ou total do monumento.

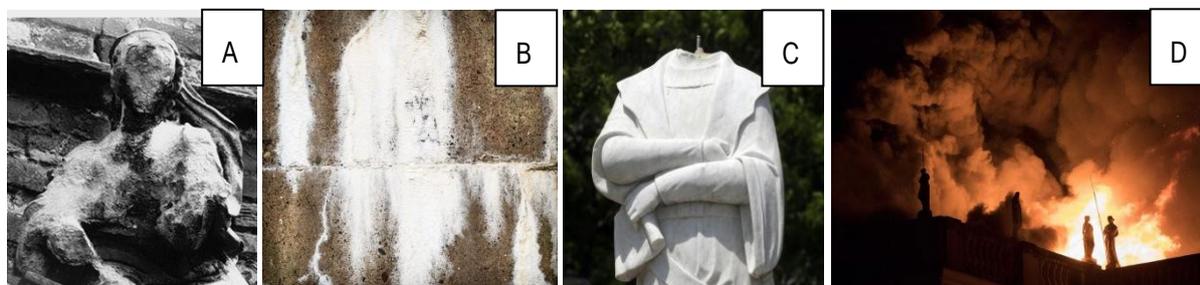


Figura 1. (A) Ação da chuva ácida; (B) Eflorescência; (C) Vandalismo e (D) Incêndios em rochas do patrimônio.

Tais ações apresentadas causam perdas irreparáveis uma vez que se trata de peças únicas, históricas e majoritariamente fazem parte de patrimônios tombados e frente à necessidade de restauração, uma grande dificuldade é encontrada no Brasil, pois não se encontram mais profissionais que possam esculpir tais peças e, mesmo que se encontrassem as peças produzidas não sairiam fiéis às peças originais.

Dessa forma, trazer a tecnologia 3D na reprodução dessas peças torna-se uma solução eficaz para reparação desses bens, uma vez que se tem vivido a 4ª revolução industrial, que associa o mundo digital e o físico, sendo a Manufatura Aditiva (MA) um dos principais processos de fabricação de objetos na indústria 4.0 por meio da impressão 3D. A ferramenta possibilita a manufatura das peças por uma impressora 3D construindo modelos complexos com geometria 3D a partir do arquivo digital desejável. Tendo em vista a necessidade de restauração dos monumentos históricos pétreos torna-se importante avaliar a inserção de carga mineral no filamento de impressora para aumentar a resistência mecânica das peças e permitir a reprodução fiel do monumento. A Moldagem Por Fusão e Deposição (FDM) é a técnica mais aplicada na MA devido ao baixo custo do equipamento e matéria-prima e foi utilizada nesta primeira parte do desenvolvimento do projeto.

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho foi verificar a possibilidade de adicionar carga mineral em filamentos poliméricos de Poli(ácido láctico) (PLA) que abastecem as impressoras 3D com a finalidade de aumentar sua resistência mecânica para produção de peças a serem repostas em monumentos pétreos com a composição mineralógica similar a da escultura que sofreu o dano.

3. Materiais e Métodos

Foi utilizado o Poli(ácido láctico) (PLA) com nome comercial *Ingeo™ Biopolymer 2003D*, produzido pela *Nature Works*. A carga mineral utilizada foi um resíduo oriundo da lavra do mármore, conhecido comercialmente como Mármore Bege Bahia, da cidade de Ourolândia. Tal material foi peneirado a úmido (< 635#), seco e desaglomerado em moinho analítico e adicionado na matriz polimérica nas seguintes proporções: 5, 10, 20 e 30%, em massa, que serão nomeados de PLA05, PLA10, PLA20 e PLA30.

Os corpos de prova por impressão 3D foram fabricados pelo equipamento da marca 3D *Cloner Brasil* modelo ST. O *G-code* foi gerado pelo programa *Slic3r Prusa Edition 1.36.2-prusa 3d-win64* dentro do programa *Repetier-Host V2.0.5*, seguindo os seguintes parâmetros de impressão: ângulo de deposição: +45° /-45°; velocidade de 20 mm.s⁻¹, temperatura de 200°; preenchimento de 100 % e perímetro de 2 voltas. A fabricação do filamento para a impressão 3D foi realizada na extrusora 16:26 da AX Plásticos mono-rosca com matriz de mono-filamento e bobinador acoplado. As temperaturas foram de 160, 175 e 170 °C nas 3 zonas de aquecimento. Somente com a composição de 30% foi necessário diminuir a temperatura da última zona devido a maior fluidez do fundido. A rotação da rosca foi de 33 r.p.m. e do bobinador na ordem de 20 r.p.m. Foi testada uma impressão com o filamento compósito de 30%, em massa, de carga mineral a 250°C.

Avaliou-se o brilho e a luminosidade (ou nível de brancura) por meio do Colorímetro *Spectro-Guide 45/0* da *BYK Additives Instruments*. A massa específica e a porosidade foram determinadas por Pícnometria a gás Hélio no equipamento *AccuPyc II 1340 Pycnometer a hélio (He)* da *Micrometics Instrument Corporation*. A medida da Massa Molar Média Numérica (Mn) e Ponderada (Mw) foi realizada por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) no equipamento *Shimadzu LCSolution* onde 2 mg de cada amostra usando método de clorofórmio com um volume injetado aproximado de 2 μ L. As análises morfológicas do resíduo foram realizadas por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no equipamento da *Tescan VEGA3* por elétron secundário, distância focal de aproximadamente 15mm e com feixe de elétrons de 20kv. A medida da rugosidade superficial das amostras impressas foi realizada por meio do desvio aritmético médio do perfil de rugosidade, Ra, ISO 4287:2002, por meio do equipamento *Taylor Hobson*.

4. Resultados e Discussão

A análise de GPC pode ser observada na Figura 2 onde se apresentam os resultados de Massa Molar Numérica (Mn) e Ponderada (Mw). Verifica-se que os pellets de PLA virgens, que não passaram por nenhum processamento térmico, apresentaram Mw de 136.103 g.mol⁻¹ e este valor é a referente dessa matéria-prima. Já a amostra PLA00, que não continha carga mineral, fornece a massa molar do polímero virgem após os processamentos térmicos sofridos na extrusão e impressão, com resultados na ordem de 80%, em relação ao valor de referência, que corresponde a 109.103 g.mol⁻¹. Por fim, verifica-se que a adição gradativa de carga mineral preserva a massa molar do polímero, uma vez que com 30% de carga, o valor de Mw chega a 91% (120.103 g.mol⁻¹), valor este que se aproxima mais dos resultados dos pellets de PLA e 11% a mais do polímero puro que passou por todas as etapas de processamento, PLA00.

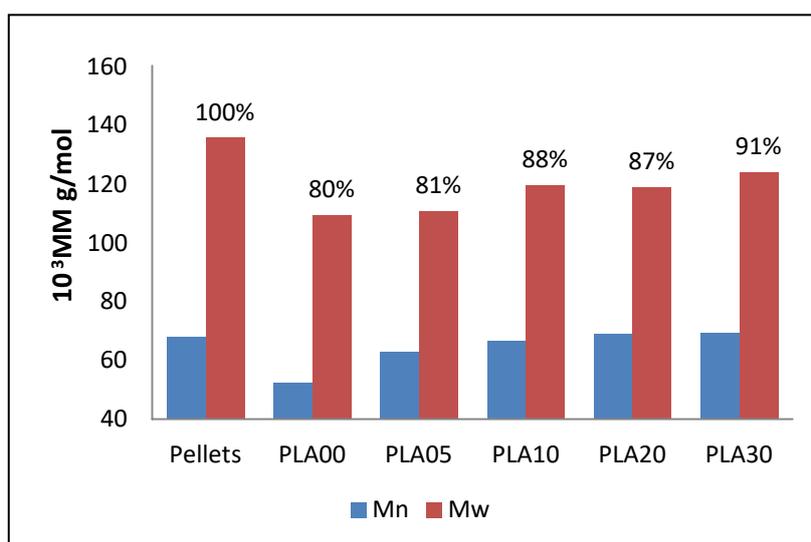


Figura 2. Massa Molar Numérica (Mn) e Ponderada e Ponderada (Mw) do pellet e das composições.

A Tabela 1 apresenta os resultados de densidade e tração dos compósitos processados. Verifica-se o aumento da densidade de 1,3 g.cm⁻³ no PLA 00 para 1,5 g.cm⁻³ no PLA 30 visto que a densidade do mármore Bege

Bahia que é 2,7 g.cm-3, superior ao da matriz polimérica, 1,2 g.cm-3, causando tal aumento. Já os resultados de tração indicam que a adição de carga mineral contribuiu para o aumento da rigidez das peças impressas, pois o valor do módulo para a amostra PLA00 aumentou de 1.911,14 para 2.389,63 MPa na amostra PLA 30.

Tabela 1. Valores de densidade e tração das peças impressas.

	Densidade (g.cm-3)	Tração (MPa)
PLA00	1,2703±0,0001	1.911,14±33,39
PLA05	1,3018±0,0002	1.931,94±11,41
PLA10	1,3356±0,0003	1.977,68±38,58
PLA20	1,4135±0,0002	2.125,80±11,69
PLA30	1,4995±0,0002	2.389,63±13,25

Na Figura 3 estão apresentados os resultados de rugosidade das peças, com os valores da média aritmética das amplitudes de pico (Ra) que foram gerados pela passagem de uma ponta pela superfície do corpo de prova no eixo Z de fabricação. Tais valores foram gerados por meio da análise de perfilometria e indicam que a amplitude do polímero sem carga é na ordem de 10 µm e nas amostras compósitas os valores de amplitude ficaram em 8 µm, independente do percentual de carga mineral adicionado. Tal efeito poderia estar relacionado com o efeito comum aos polímeros que é o efeito de inchamento do extrudado. Já a rugosidade no sentido da deposição do filamento, nos eixos XY, o equipamento não tinha precisão na medição.

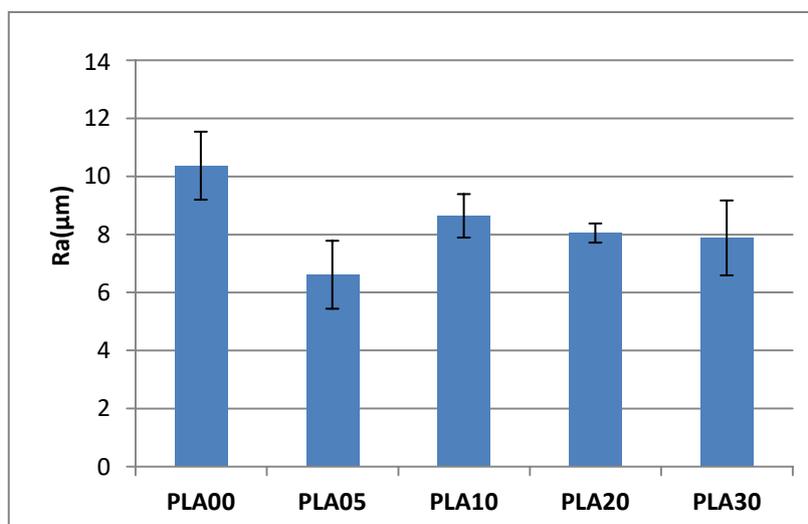


Figura 3. Rugosidade dos copos de prova impressos medidos no eixo Z de impressão.

Na Figura 4 observam-se os resultados da análise colorimétrica, que fornece dados sobre o índice de brilho e luminosidade. Tais características visuais descrevem a aparência do objeto, podendo refletir a aceitação das peças produzidas por estes filamentos na mimetização da rocha do monumento que se deseja substituir. Verifica-se que houve considerável diminuição no brilho nas peças impressas, na ordem de 40% para a amostra PLA30. Como indicaram as micrografias das superfícies, o aumento na irregularidade da superfície corrobora na maior difusão dos raios refletidos, decorrendo na diminuição do brilho. A inserção da carga mineral concedeu coloração tendendo às características da rocha, bege clara. Já o índice de luminosidade permaneceu em torno

de 75% nas amostras contendo carga mineral, valor este superior ao encontrado na amostra PLA00 que era de 60%, indicando que a adição de carga influenciou no aumento da luminosidade, ou seja, as peças se tornaram mais claras.

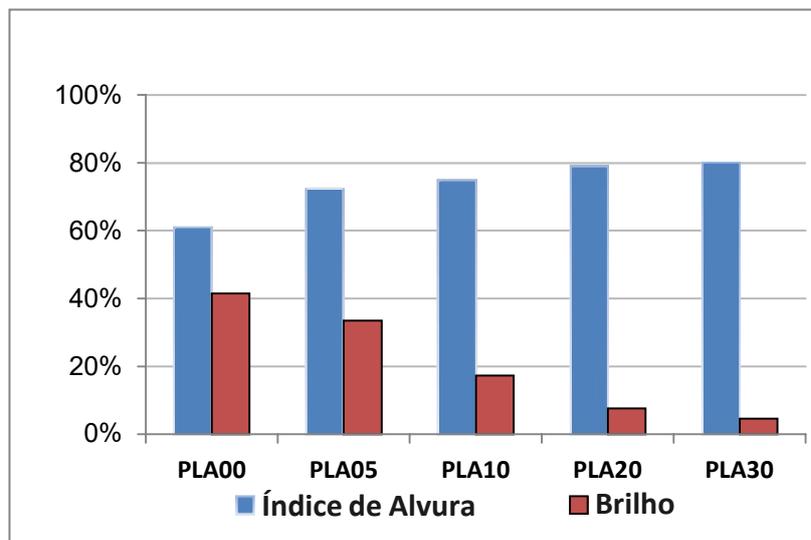


Figura 4. Grau de luminosidade e brilho dos corpos de prova impressos.

As Figuras 5 A a D apresentam as micrografias das amostras PLA 05, 10, 20 e 30, respectivamente, onde verifica-se que houve diferença no tamanho das partículas/aglomerados. Na amostra PLA05 há aglomerados com aproximadamente 40 μm e nas demais amostras, essa aglomeração é de aproximadamente 10 μm , podendo indicar melhor dispersão das partículas nas amostras PLA 10, 20 e 30. Tais resultados auxiliam na localização pontual da carga na matriz polimérica e é especialmente importante para observar a presença ou não de aglomerados e a dispersão das partículas na matriz polimérica.

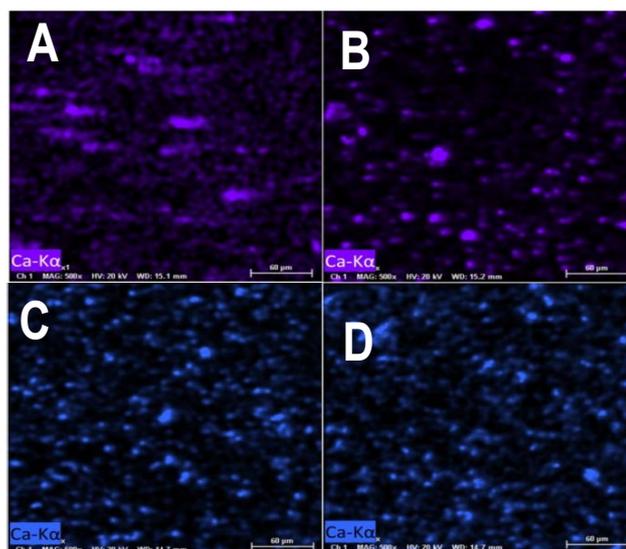


Figura 5. Mapa composicional de EDS pela identificação de cálcio das amostras PLA 5, 10, 20 e 30, nas imagens A-D, respectivamente.

5. Conclusões

Conclui-se que há viabilidade técnica da adição de carga mineral na matriz do PLA usado em impressão 3D, uma vez que a carga mineral contribuiu para a preservação da massa molar e aumento do módulo elástico da matriz polimérica de PLA. O compósito apresentou aumento na densidade de no máximo 0,2 g.cm⁻³ em relação ao polímero puro. A altura do filamento depositado, a rugosidade medida, apresentou melhora com a inserção da partícula. O mapa composicional por EDS indicou a diminuição de aglomerado na matriz com o aumento mássico do resíduo. Por fim, a colorimetria indicou diminuição do brilho e aumento da luminosidade na superfície das peças impressas indicando maior características da rocha, sendo isso positivo para mimetizar as rochas dos monumentos que se deseja restaurar.

6. Agradecimentos

Ao CETEM e ao PEMM da UFRJ pela infraestrutura e ao CNPq pelo apoio financeiro.

7. Referências Bibliográficas

ALHAZMI, M.W. e BACKAR, A.H. (2020). **Influence of infill density and orientation on the mechanical response of PLA specimens produced using FDM 3D printing**, International Journal of Advanced Science and Technology, vol. 29, No 6, 3362–3371.

BHATTA, S. (2020) Pollution. Earth e Human. **Basics of Acid Rain That You Must Know**. <https://earthandhuman.org/acid-rain>. Acesso em: 25 nov. 2022.

CARDOSO, P.H.M. et al. (2020) **Mechanical and dimensional performance of poly(lactic acid) 3D-printed parts using thin plate spline interpolation**, Journal of Applied Polymer Science, vol. 137, nº 39, 1-18, doi:10.1002/app. 49171.

DALTO, D.P.S.; RIBEIRO, R.C.C. e MOURA, L.C.R. (2018). **Characterization of the Lime Mortars of the Rui Barbosa House Museum in Rio De Janeiro, Brazil**. Minerals, v. 8, p. 50.

JACOBY, J. (2020) **Statue-toppling, right and wrong**. <https://www.bostonglobe.com/2020/06/12/opinion/statue-toppling-right-wrong/>. Acesso em: 25 nov. 2022.

RICARDO, A.M. et al. (2017) **Mapeamento das morfologias de alteração das rochas do Paço Imperial, Rio de Janeiro**. GEOLOGIA USP. SÉRIE CIENTÍFICA, v. 17, p. 45.

SOUZA, C.M e RIBEIRO, R.C.C. (2021) **Influência do processo de urbanização e das condições meteorológicas na deterioração das rochas das fachadas do monumento histórico do Paço Imperial**. <https://doi.org/10.34117/bjdv7n5-594>, v. 7, p. 52618-52629.

Aplicação de resíduos de ardósias como fertilizantes de solos agrícolas

Application of slate residues as fertilizers for agricultural soils

Marcelle Lemos Amorim de Cerqueda

Bolsista PCI, Geóloga, M.Sc.

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

Supervisor, Engenheiro Químico, D. Sc.

Resumo

Os solos brasileiros caracterizam-se por serem ácidos, apresentando elevados teores de alumínio e pobres em nutrientes. A rochagem mostra-se como uma técnica interessante para o reaproveitamento dos resíduos provenientes da lavra de rochas ornamentais e como uma alternativa de mitigar os impactos ambientais causados por tal atividade, bem como a redução da demanda por fertilizantes agrícolas. O presente estudo tem como objetivo verificar o processo de fertilização de solos utilizando resíduos da lavra de ardósias, por meio da verificação dos teores de potássio nas raízes, caule e folhas de feijões plantados nesse solo. O solo, proveniente do município de Areal – RJ, foi avaliado por meio das técnicas de difratometria de raios-X e fluorescência de raios-X, antes e após a adição de resíduos de ardósia, oriundos de Trombudo Central – SC. Os resultados obtidos por meio de DRX e FRX indicaram que o solo apresenta uma composição mineralógica caracterizada por microclina, caulinita e quartzo sendo os maiores percentuais de óxidos representados por SiO_2 (~50%) e Al_2O_3 (~24%). O baixo percentual de K_2O (inferior a 6 ppm) mostra que a utilização do resíduo de ardósia como fertilizante é uma alternativa de baixo custo para aumentar o teor de potássio, que chega a valores em torno de 5%, após aplicação do resíduo. As atividades de casa de vegetação estão em andamento, com germinação da espécie *Phaseolus vulgaris*, com crescimento de 3 cm por dia. Após 60 dias, serão avaliados os teores de potássio na planta e no solo a fim de se verificar a contribuição efetiva desse material como fertilizante. No entanto, já se pode verificar a germinação de pés de feijões em vasos contendo apenas resíduos de ardósias, sem a presença de outros nutrientes como fósforo e nitrogênio, indicando a possível potencialidade do resíduo.

Palavras-chave: rochagem; resíduos de ardósia; solos brasileiros.

Abstract

Brazilian soils are characterized by being acidic, presenting high levels of aluminum and poor in nutrients. Rocking is an interesting technique for the reuse of waste from the mining of ornamental rocks and as an alternative to mitigate the environmental impacts caused by such activity, as well as reducing the demand for agricultural fertilizers. The present study aims to verify the soil fertilization process using residues from slate mining, through the verification of potassium levels in the roots, stems and leaves of beans planted in this soil. The soil, from the municipality of Areal - RJ, was evaluated using X-ray diffractometry and X-ray fluorescence

techniques, before and after the addition of slate residues, from Trombudo Central - SC. The results obtained through XRD and XRF indicated that the soil has a mineralogical composition characterized by microcline, kaolinite and quartz, with the highest percentages of oxides represented by SiO_2 (~50%) and Al_2O_3 (~24%). The low percentage of K_2O (less than 6 ppm) shows that the use of slate residue as a fertilizer is a low-cost alternative to increase the potassium content, which reaches values around 5%, after application of the residue. Greenhouse activities are ongoing, with *Phaseolus vulgaris* germinating, growing at 3 cm per day. After 60 days, the levels of potassium in the plant and in the soil will be evaluated in order to verify the effective contribution of this material as a fertilizer.

Key words: rock for crops; slate waste; Brazilian soils.

1. Introdução

A ardósia é uma rocha metamórfica de grau muito baixo apresentando uma granulação muito fina, pouco brilho, cristalinidade baixa, clivagem ardosiana marcada pela presença de minerais micáceos. O protólito geralmente é pelítico e a paragênese mineral apresenta quartzo, sericita/fengita, clorita e pirofilita. A tonalidade da rocha é variada do cinza escuro ao preto, às vezes podendo ser verde, amarela, castanha e vermelha (BINDA, 2020; BRANCO, 2022; WINGE, 2022). As aplicações econômicas da ardósia são diversificadas podendo ser utilizada como telhas por ser um ótimo isolante térmico, para confecção de tampo para mesa de bilhar, peças decorativas, pisos, jazigos, dentre outros. As ardósias apresentam uma participação de cerca de 5% da produção nacional de rochas ornamentais, sendo os Estados de Minas Gerais e Santa Catarina responsáveis por 90% dessa produção (MAIA, 2013; LARROYD et al., 2018; ABIROCHAS, 2022).

A exploração da ardósia é uma atividade que apresenta impactos ambientais relacionados à supressão da vegetação nativa aumentando o processo erosivo do terreno, despejo inadequado de bota-fora, assoreamento de corpos d'água, dentre outros. O volume elevado dos resíduos provenientes da exploração da ardósia pode apresentar frações granulométricas diversas, desde pó de rocha a fragmentos provenientes do beneficiamento do minério, tornando-se uma problemática quanto ao descarte desse material (SOUZA, 2007). No entanto, a composição química das ardósias é, geralmente muito semelhante, verificando-se teores de SiO_2 em torno de 60%, Al_2O_3 em torno de 16%, N_2O em torno de 2% e K_2O em torno de 4%, havendo somente alterações nos teores de Fe_2O_3 de acordo com a coloração das mesmas. Dessa forma, uma possível alternativa para esse resíduo seria a extração desse potássio como fertilizante natural.

No Brasil, a maioria dos solos caracteriza-se por serem ácidos e pobres em nutrientes para o crescimento das plantas tornando-se necessária a correção do pH e adubação mineral e orgânica. O aumento da produção agrícola tem impulsionado a demanda nacional pelos adubos e fertilizantes, que na grande maioria, são importados sendo o maior fornecedor a Rússia. Em 2021, as importações brasileiras foram recordes e chegaram a 41,58 milhões de toneladas. De acordo com o Boletim Logístico da Companhia Nacional de abastecimento (Conab) houve alta de 21,4% quando comparado com 2020, ano em que as compras dos produtores brasileiros somaram 34,25 milhões de toneladas (VALVERDE, 2022; OLIVEIRA et al., 2019).

A fim de se diminuir a dependência no processo de importação de fertilizantes, a rochagem, técnica que consiste na adição de pó de rocha ('petrofertilizante') na agricultura, torna-se uma ferramenta interessante, que além de auxiliar na fertilização, contribui para a mitigação do impacto ambiental gerado pela extração e beneficiamento das ardósias (BARROS e RIBEIRO, 2021).

2. Objetivos

O objetivo do trabalho foi avaliar a liberação do potássio, oriundo de resíduos da lavra e beneficiamento de ardósias em solo empobrecido, por meio da avaliação do referido metal na raiz, caule e folhas de feijões cultivados nas unidades de casa-de-vegetação.

3. Materiais e Métodos

3.1. Amostragem

A seleção da área para a coleta do solo avaliou a acessibilidade ao local e a possibilidade de retiradas de volumes consideráveis para ser aplicado na etapa da casa-de-vegetação. A área localiza-se no município de Areal, na mesorregião Centro Fluminense do Estado do Rio de Janeiro, possuindo as coordenadas geográficas 22°12'50"S e 43°05'50"W.

A tipologia pedológica do município é determinada pelas classes de solos identificadas por Argissolo, Cambissolo e Latossolo conforme definido pelo INEA (2011) *apud* Costa et al., 2020. A vegetação da área caracteriza-se por apresentar um predomínio de gramíneas, ciperáceas e tipologias arbóreas de médio a grande porte. A coleta do solo foi efetuada por meio da retirada de 0 – 20cm da camada superficial.

Os resíduos de ardósia são oriundos da empresa Alto Vale de Mineração Ltda, localizada em Trombudo Central – SC e foram coletados pela própria empresa com interesse na aplicação do material como fertilizante. O material foi então britado, moído e peneirado no CETEM até se obter uma amostra com tamanho de partícula inferior a 0,037 mm.

3.2. Difractometria de Raios X

As amostras de solo e resíduo de ardósia foram avaliadas por difratometria de raios X, sendo inicialmente preparadas por meio da desagregação mecânica utilizando gral e pistilo de ágata. Posteriormente foram acondicionadas em um amostrador, com auxílio de um gabarito e submetidas ao equipamento Bruker-D8 Endeavor, com a obtenção dos difratogramas por meio de do método do pó, nas seguintes condições de operação: radiação CoK α (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.

3.3. Espectrometria de fluorescência de raios X

As amostras foram preparadas para a análise química por FRX, onde se pesou aproximadamente 5 g de cada amostra em um pesa filtro, sendo submetidas à estufa a 105°C, após o esfriamento efetuou-se a desagregação utilizando gral e pistilo de ágata e preparação das pastilhas na proporção 1:0,3 de amostra e de ácido bórico (H_3BO_3) (MERCK/P.A.) como aglomerante, submetidas à prensagem em uma prensa automática (Modelo VANEON) nas condições de molde de 20 mm, com pressão de 20 toneladas e durante 30 segundos e submetidas ao espectrômetro por fluorescência de raios X, (WDS-1), modelo AXIOS MAX (Panalytical).

3.4. Determinação do potássio disponível no solo

Os métodos de análise de amostras de terra para fins de fertilidade seguem o Manual de Métodos de Análises de Solos (EMBRAPA, 1997). Para determinação de potássio disponível no solo foi realizada a análise por meio do fotômetro de chama no Laboratório de Análises de Solos e Plantas (LASP) na Embrapa Solos.

3.5. Determinação do pH do solo

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

3.6. Testagem em casa-de-vegetação

A efetuação da análise na casa-de-vegetação foi realizada por meio de da utilização do solo coletado *in situ*, e a seleção da espécie *Phaseolus vulgaris* popularmente conhecido por feijão preto para o cultivo.

O ensaio foi realizado em triplicata utilizando as proporções de 0%, 30 e 40%, em massa, de resíduo de ardósia, utilizando o solo proveniente de Areal, com correção prévia de pH, por meio de carbonato de cálcio, e adição de ureia e P_2O_5 em todos os vasos (A00, A30 e A40). Repetiu-se o procedimento em vasos com solo sem adição de ureia e P_2O_5 , mas com correção do pH (A'00, A'30 e A'40). Posteriormente, adicionou-se 7 grãos de feijões, realizando-se a irrigação manualmente. A Tabela 1 apresenta a distribuição em cada um dos vasos.

Tabela 1. Proporções de resíduos e solo em cada vaso.

Amostra	Resíduo de ardósia (g)	Solo tratado (g)	Total
A00 (0%)	0	300	300
A30 (30%)	90	210	300
A40 (40%)	120	180	300
Amostra	Resíduo de ardósia (g)	Solo sem P_2O_5 e ureia (g)	Total
A'00 (0%)	0	300	300
A'30 (30%)	90	210	300
A'40 (40%)	120	180	300

A testagem na casa-de-vegetação foi iniciada em setembro de 2022 e necessitará de 60 dias para serem coletadas partes da planta, como a raiz, folha e caule para analisar as concentrações de potássio presentes no vegetal.

4. Resultados e Discussão

4.1. Difratomia de Raios X

A avaliação mineralógica, por meio de DRX, do solo, indicou uma composição mineralógica caracterizada por microclina em $25,00^\circ$ (2θ), muscovita em $18,00^\circ$ (2θ), caulinita em $14,33^\circ$ (2θ) e quartzo $25,00^\circ$ (2θ).

4.2. Espectrometria de fluorescência de raios X

A tabela 2 apresenta os resultados de fluorescência de raios-X das amostras de resíduos de ardósia, de solo ao natural e de solo após correção de pH e adições de ureia, P_2O_5 e resíduo de ardósia.

Pode-se verificar que o solo é extremamente pobre de nutrientes, contendo cerca de 60% de SiO_2 e 30% de Al_2O_3 , com traços de potássio, imperceptíveis pelo FRX, sendo avaliados somente por fotômetro de chama e sendo inferior a 5 ppm. Os resíduos de ardósia apresentam cerca de 60% de SiO_2 , 27% de Al_2O_3 e 5% de potássio.

Após a correção do pH do solo com dolomita comercial, verifica-se o aumento dos teores de magnésio e cálcio, bem como da perda de calcinação, esta última relacionado com os carbonatos associados a estes metais. Verifica-se que a presença do resíduo de ardósia incorporado ao solo foi capaz de aumentar o teor de potássio no solo para 4,4%. Resta verificar se tal elemento será liberado para a planta nos ensaios em casa de vegetação ou se continuará na sua forma mineral inalterada.

Tabela 2. Composição química (%) do resíduo, do solo e do solo tratado.

Elementos (%)	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	*PPC
Resíduo de ardósia	--	26,6	61,2	--	5,1	--	0,8	4,5	--	--
Solo	0,3	32,1	57,2	--	--	0,5	1,8	5,8	0,2	0,3
Solo com resíduo e correção de P/N e pH	1,4	20,1	46,2	5,14	4,4	2,1	1,1	5,5	0,15	13,9

*PPC perda por calcinação.

4.3. Determinação do potássio disponível no solo

Após a análise foi quantificada a concentração de potássio do solo estudado em 5,8 ppm, indicando se tratar de um solo bastante empobrecido, pois segundo FREIRE *et al*, 2013, valores inferiores a 45 ppm já caracterizam o solo com teores muito baixos.

4.4. Determinação do pH do solo

O pH obtido do solo foi de 4,90, valor considerado fortemente ácido e, após tratamento com carbonato de cálcio o mesmo se encontrava em 7,00.

4.5. Casa-de-vegetação

Os resultados obtidos em casa de vegetação indicam que a espécie *Phaseolus vulgaris* germinaram, com um crescimento em aproximadamente em 5 cm por dia, como indicado na Figura 1. Os ensaios estão em andamento, com monitoramento da umidade e controle de pH para posterior avaliação do potássio na massa seca das plantas (raiz, caule e folhas). No entanto, é possível verificar que no vaso onde não havia adição de ureia, fósforo e resíduo de ardósia (A'00) não houve germinação de feijões e que nos vasos contendo 30% e 40% de resíduo de ardósia, há germinação dos feijões, mesmo sem a adição de fósforo e ureia, o que se leva a concluir que o único nutriente disponível era o potássio oriundo dos resíduos de ardósias, que foi capaz de permitir a germinação dos feijões. No entanto, apenas as avaliações das plantas permitirão confirmar a presença do potássio em sua estrutura.

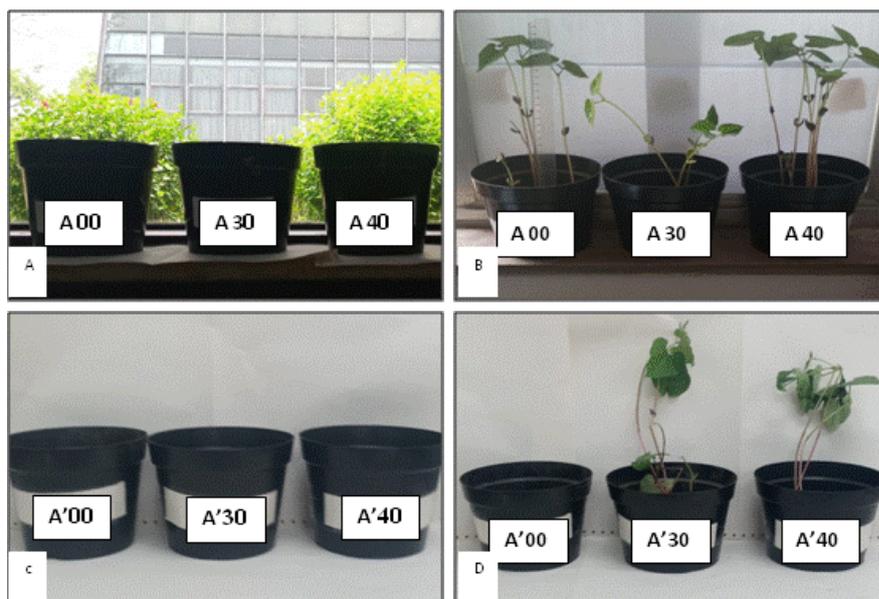


Figura 2. (A) Início das atividades em casa-de-vegetação (solo com adição de N e P), (B) germinação da espécie *Phaseolus vulgaris*; (C) Início das atividades em casa-de-vegetação (solo sem adição de N e P), (D) germinação da espécie *Phaseolus vulgaris* nos vasos sem adição de N e P.

5. Conclusões

Os resultados obtidos por meio das análises por DRX e FRX mostraram uma composição mineralógica do solo caracterizada por microclina, caulinita e quartzo sendo os maiores percentuais de óxidos representados por SiO_2 (~50%) e Al_2O_3 (~24%), com baixo percentual de K_2O , não atingindo 6 ppm.

Após aplicação dos resíduos de ardósia no solo, verificou-se o aparecimento de teores de potássio mais expressivos no solo, chegando-se a cerca de 5%. Observou-se também a germinação da espécie *Phaseolus vulgaris*, indicando que o solo tratado apresentou condições do desenvolvimento do vegetal, mesmo em solos onde não houve correção com nutrientes (P_2O_5 e ureia) indicando a possível potencialidade de utilização do resíduo como fonte de fertilizante de potássio. No entanto, somente os resultados de avaliação dos teores de potássio na planta poderão confirmar tal eficácia.

6. Agradecimentos

Ao CETEM e a Embrapa Solos pela infraestrutura e ao CNPq pelo apoio financeiro.

7. Referências Bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. **Balanco das Exportações e Importações Brasileiras de Materiais Rochosos Naturais e Artificiais de Revestimento no 1º Trimestre de 2022**. Informe 02/2022. ABIROCHAS. 2022.3p.

BARROS, M.M.; RIBEIRO, R.C.C. **Fertilização e correção de solos utilizando resíduos de rochas ornamentais – Estado da Arte**. Série Tecnologia Ambiental. 116 ed. 2021.98 p.

BINDA, F.F.; OLIVEIRA, V.A.; FORTULAN, C.A.; PALHARES, L.B.; SANTOS, C.G. **Frictionelements based on phenolic resin and slate poder**. J. of Materials Research and Technology. 2020.6 p.

BRANCO, P.M. **Características de Usos das Pedras Ornamentais**. Serviço Geológicos do Brasil. CPRM. 2022. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/SGB-Divulga/Canal-Escola/Caracteristicas-e-Usos-das-Pedras-Ornamentais-143.html>>. Acesso em 22 de outubro de 2022.

COSTA, I.R.P.; MENEZES, S.J.M.C.; MARTINS, Y.T.; PINHEIRO, B.F. **Análise da Base Cartográfica Uso no Mapeamento de Movimento de Massa**. XI Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, ES, 2020. 6 p.

FILHO, C.C. **O Setor Brasileiro de Rochas Ornamentais**. ABIROCHAS, 2021. 3 p.

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

IBGE. **Cidades**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rj/areal/panorama>> Acesso em 25 de outubro de 2022.

LARROYD, F. RECUERO, J.C.; CENTENO, C.L.; HEIDER, M. **“Ardósia” de Trombudo Central (SC) –Varvito**. Extensionismo Mineral e Sustentabilidade da Mineração. Florianópolis, DNPM, 2018. 39 p.

MAIA, C.M. **Rochas Ornamentais e de Revestimentos**. Sumário Mineral 2013. DNPM. 2 p.

OLIVEIRA, M.P.; MALAGOLLI, G.A.; CELLA, D. MERCADO DE FERTILIZANTES: dependência de importações do Brasil. **Revista Interface Tecnológica**. v. 16, n. 1. 2019. 489-498p.

SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.; BRAGA, P.F.A. **Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais**. CETEM-MCT. Rio de Janeiro. 2007. 570p.

SOUZA, L.P., MANSUR, H.S. **Caracterização de pó de ardósia proveniente de rejeitos quanto à cristalinidade e comportamento térmico**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. v. 14. 9p. 2000.

VALVERDE, M. Importações de fertilizantes e adubos batem o recorde no Brasil. 2022. Disponível em <https://diariodocomercio.com.br/agronegocio/importacoes-de-fertilizantes-e-adubos-batem-o-recorde-no-brasil> Acesso em: 26 de outubro de 2022.

WINGE, M. **Glossário Geológico Dinâmico ilustrado**. Disponível em: <<http://sigep.cprm.gov.br/glossario/index.html>> Acesso em: 25 de novembro de 2022.

Separação de terras-raras leves a partir de um concentrado de hidróxidos: modelagem, simulação e validação em regime contínuo

Light rare earth separation from hydroxide concentrate: modeling, simulation and validation in continuous trials

Marcelo de Luccas Dourado
Bolsista PCI, Eng. Químico, M.Sc.

Ysrael Marrero Vera
Supervisor, Químico e Engenheiro Químico, D. Sc.

Resumo

Com o avanço da indústria automobilística para o desenvolvimento sustentável, espera-se que o consumo de ímãs permanentes aumente na década de 2021-2030, o que demandará um aumento na produção de Samário (Sm) e Neodímio (Nd). Como esses metais são considerados críticos e dada a abundância desses elementos no território nacional, destaca-se a urgência do país em dominar o refino desses metais por meio de tecnologias autóctones. Assim, esse trabalho desenvolveu uma modelagem empírica para a separação Sm/Nd com D2EHPA a partir de um concentrado de hidróxidos de terras-raras leves. A metodologia experimental contemplou três fases: aquisição de dados de equilíbrio em batelada, simulação da separação e validação em regime contínuo em escala mini piloto. Os resultados da simulação mostraram que uma configuração de 7 estágios e razão A/O 0,30 previu 99,4% de extração do Sm e 80% de recuperação do Nd no aquoso, que foi validada no ensaio em regime contínuo. Portanto, esse trabalho pretende pavimentar o caminho para o estabelecimento de uma tecnologia brasileira de obtenção dos elementos constituintes dos ímãs permanentes.

Palavras-chave: elementos de terras raras, neodímio, extração por solventes, modelagem, simulação.

Abstract

With the advancement of the automobile industry towards sustainable development, the demand for permanent magnets is expected to increase in the decade 2021-2030, which will demand an increase in the production of Samarium (Sm) and Neodymium (Nd). As these metals are considered critical and given the abundance of these elements in the national territory, it is urgent to master the refining of these metals through autochthonous technologies. Thus, this work developed an empirical model for the Sm/Nd separation with D2EHPA from a light rare-earth hydroxide concentrate. The experimental methodology included three phases: equilibrium data acquisition in batch experiments, solvent extraction simulation, and continuous regime trials to validate the model in mini pilot scale. We showed that a 7-stage and 0.30 W/O ratio predicted 99.4% Sm extraction and 80% Nd recovery in the aqueous, which was validated in the continuous trial. Therefore, this work aims to pave the way for the establishment of a Brazilian technology for obtaining the constituent elements of permanent magnets.

Key words: rare earth elements, neodymium, samarium, solvent extraction, modeling, simulation.

1. Introdução

Os elementos de terras raras (ETR) são os dezessete elementos químicos que pertencem ao Grupo 3 e aos períodos 4, 5 e 6 do bloco *d* da Tabela Periódica. Dentre eles, destacam-se o Samário e o Neodímio para a fabricação de ímãs permanentes de veículos elétricos e turbinas eólicas (VERA, 2015). Com o avanço da indústria automobilística para o desenvolvimento sustentável, espera-se que a demanda por ímãs aumente na década de 2021-2030, o que demanda um aumento na produção de ETRs. No entanto, esses minerais críticos estão sujeitos ao risco de desabastecimento devido a fatores de ordem econômica, geológica e/ou geopolítica. Logo, fica clara a urgência de que o país detenha a tecnologia extrativa e que seja competitiva em âmbito mundial para que não haja escassez desses metais no território brasileiro.

Estudos anteriores (DE FREITAS; VERA, 2021; NASCIMENTO, 2021) projetaram um sistema de separação Sm/Nd com D2EHPA usando um modelo semiempírico, cujas previsões foram validadas em escala mini piloto, para a produção de um refinado isento de Sm. Esses trabalhos descreveram a extração por meio de uma relação entre a acidez do meio aquoso e o coeficiente de distribuição do elemento; no entanto, o modelo considera apenas o mecanismo de extração por troca catiônica entre um ETR e um íon hidrogênio. Sabe-se que em regime contínuo podem ocorrer simultaneamente outros mecanismos de extração, como a troca entre um ETR na fase aquosa e um ETR na fase orgânica (LYON; UTGIKAR; GREENHALGH, 2017). Além disso, a metodologia de aquisição de dados é tediosa e laboriosa dado o volume de experimentos em batelada para definir os parâmetros do modelo semiempírico. Visando contornar esses problemas, busca-se uma modelagem empírica mais rápida e simples para a separação desejada. Nesse contexto, ainda não se sabe se seria possível projetar uma separação Sm/Nd por meio de um modelo empírico que gerasse um refinado isento de Sm. A resposta para essa pergunta pretende contribuir para o estabelecimento de uma tecnologia nacional de obtenção dos elementos constituintes dos ímãs permanentes.

2. Objetivo geral

Desenvolver um modelo matemático capaz de prever a extração do Sm e a recuperação do Nd a partir de um concentrado de hidróxidos de terras-raras leves.

3. Material e Métodos

3.1. Materiais e preparo do licor

A fonte de ETR usada foi um concentrado de hidróxidos de terras-raras leves fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). O sistema extratante escolhido foi o ácido di(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA, 95% de pureza) e a *n*-isoparafina para a diluição do extratante. Selecionou-se o ácido clorídrico (37% v/v) para a abertura (solubilização) dos ETR. Inicialmente, o elemento Cério (Ce) foi separado pela lixiviação

seletiva do sólido em meio clorídrico até pH 2,80 (ZWIRMAN; VERA; MOUTINHO, 2015). O lixiviado, que continha 0,82 g/L de Sm₂O₃ e 12,8 g/L de Nd₂O₃, foi alimentado ao circuito de extração por solventes após o ajuste do pH para 2,0.

3.2. Ensaios em batelada – isoterma de extração

Com o objetivo de descrever matematicamente o equilíbrio de fases do metal, conduziu-se um ensaio de extração em batelada. Empregou-se o D2EHPA 2% (DE FREITAS; VERA, 2021), que foi contactado com o licor na proporção volumétrica de 1:8 a 8:1 por 30 min a 300 rpm em mesa agitadora. Na sequência, colocou-se a mistura em repouso por 30 min para separação de fases e coletou-se o refinado para quantificação; já a concentração na fase orgânica foi obtida por balanço de massa. Assim, descreveu-se o equilíbrio de fases do sistema em estudo por meio de três modelos (Tabela 1), cujos parâmetros (D , α , β) foram ajustados aos dados experimentais por meio do método dos mínimos quadrados. Essas equações em conjunto com o balanço de massa foram usadas para projetar um sistema de separação de ETR em regime contínuo.

Tabela 1. Modelos propostos para descrever o equilíbrio de fases.

Nome	Equação
D constante	$\bar{C} = D \cdot C_{aq}$
Isoterma linear	$\bar{C} = \alpha \cdot C_{aq} + \beta$
Lei de potências	$\bar{C} = \alpha \cdot C_{aq}^\beta$

3.3. Modelagem e simulação da separação Sm/Nd

Para dimensionar uma planta de extração, realizou-se uma simulação do processo de separação. Para tanto, criou-se um simulador escrito em linguagem *open-source* (Python) para a resolução das equações de balanço de massa e equilíbrio em conjunto com a especificação da separação. Nesse caso, almejou-se, pelo menos, 99% de extração de Sm e 80% de recuperação de Nd no refinado, uma vez que o objetivo era produzir um refinado rico em ETR leves. Inicialmente, o projeto da planta foi realizado com os dados de batelada e usando o modelo “D constante” para ambos os elementos; após a condução do primeiro ensaio em regime contínuo, selecionou-se o modelo que apresentava menor desvio entre a extração prevista e a observada. Na sequência, um novo projeto foi feito baseado na isoterma obtida na planta para a configuração final.

Para o projeto da planta de extração, selecionou-se uma ampla faixa de valores de razão A/O e número de estágios e realizou-se uma combinação entre esses valores. Dentre os resultados da simulação, escolheu-se uma configuração (razão A/O e número de estágios) que atingisse as especificações impostas no projeto para a validação do modelo.

3.4. Validação do modelo: ensaios em regime contínuo

Visando validar a simulação, foi feito um experimento em regime contínuo, em contracorrente e em escala mini piloto. Inicialmente, monitorou-se o regime transiente por meio da quantificação em espectrofotometria no UV-Vis

e titulação complexométrica com EDTA até valores constantes. Ao final do ensaio, alíquotas de 30 mL da fase aquosa foram retiradas de cada estágio para análise e determinou-se a concentração na fase orgânica por balanço de massa. Além disso, calculou-se a extração acumulada (Y), o percentual de recuperação na fase aquosa (φ) e a composição das correntes efluentes (w) por meio das Equações (1), (2) e (3):

$$Y = \frac{[ETR] \cdot O}{[ETR]_{feed} \cdot F} \quad (1)$$

$$\varphi = \frac{[ETR]_{aq}}{[ETR]_{feed}} \quad (2)$$

$$w = \frac{[ETR]_{aq}}{\sum [ETR]_{aq}} \text{ ou } \frac{[ETR]}{\sum [ETR]} \quad (3)$$

onde $[ETR]$ é a concentração do ETR na fase orgânica; $[ETR]_{aq}$, a concentração do ETR na fase aquosa; $[ETR]_{feed}$, a concentração do ETR no licor e O, a vazão de extratante, em mL/min

4. Resultados e Discussão

Diversos processos industriais foram propostos para a obtenção dos ETR a partir de fontes primárias. Embora cada fluxograma detenha peculiaridades, há uma tendência geral de explorar a diferença de extratibilidade entre certos adjacentes; por exemplo, o fator de separação do par Sm/Nd é aproximadamente 5,0 usando D2EHPA (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2015). Visando explorar essa diferença, pode-se propor um fluxograma de separação para obter grupos de ETR e, em seguida, separar os adjacentes. Considerando a fonte de ETR usada nesse trabalho, o objetivo foi separar os ETR leves dos demais, produzindo, então, um refinado isento de Sm e ETR mais pesados que o Sm.

4.1. Ensaio em batelada – isoterma de extração

Foi observado que o coeficiente de distribuição do Sm é maior do que o do Nd (Tabela 2), o que indicou a preferência do primeiro elemento em ser extraído pelo D2EHPA. De uma forma geral, quando a razão A/O foi baixa (pontos mais próximos da origem), a tendência foi aumentar a extração e diminuir a recuperação de ETR no refinado; contudo, devido ao volume de orgânico os complexos de ETR foram diluídos (Figura 1). No sentido contrário, a tendência foi diminuir a extração e aumentar a recuperação de ETR na fase aquosa (Figura 1). Então, ficou evidente que o projeto de um sistema de extração por solventes deve ponderar esse balanço para obter um produto com a pureza necessária (critério técnico) e com a maior recuperação (critério econômico).

Tabela 2. Equações das isotermas obtidas a partir do método dos mínimos quadrados.

Modelo	Sm	Nd
D constante	$\bar{C} = 0,56 \cdot C_{aq}$	$\bar{C} = 0,03 \cdot C_{aq}$
Isoterma linear	$\bar{C} = 0,80 \cdot C_{aq} - 0,11$	$\bar{C} = 0,04 \cdot C_{aq} - 0,14$
Lei de Potências	$\bar{C} = 0,86 \cdot C_{aq}^{1,58}$	$\bar{C} = 0,01 \cdot C_{aq}^{1,50}$

4.2. Modelagem e simulação da separação Sm/Nd

Dimensionou-se uma planta de extração contendo 12 estágios e razão A/O 0,4 para obter um refinado isento de Sm e com máxima recuperação de Nd. Em relação aos resultados da simulação, gerou-se um cenário com 429 possíveis configurações de separação. Quando se impôs as especificações de projeto da planta, esse número caiu para 28, i.e., apenas 28 configurações satisfizeram os requisitos do projeto. Então, listou-se os arranjos em ordem decrescente de recuperação do Nd no aquoso e, assim, selecionou-se a planta contendo 12 estágios de extração com razão A/O 0,4. No processo Molycorp (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2015), separa-se Sm/Nd em 5 estágios com D2EHPA 10%; um outro estudo constatou que a separação poderia ocorrer em 8 estágios de extração com D2EHPA 15% (PRESTON et al., 1996). De fato, o sistema extratante do presente estudo foi mais diluído do que os demais, o que justificaria a utilização de um maior número de estágios.

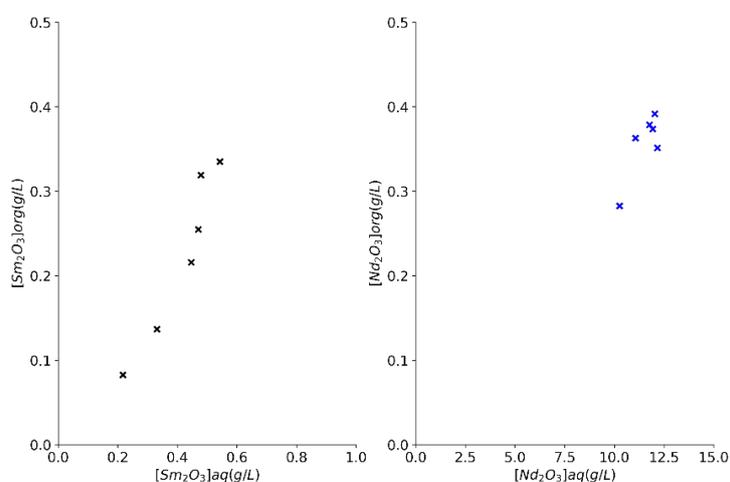


Figura 1. Isotherma de extração em batelada do Sm (esquerda) e Nd (direita) com o sistema extratante D2EHPA 2%.

4.3. Validação do modelo: ensaios em regime contínuo

Quando se comparou a extração predita com a observada, o modelo “D constante” foi o único que simulou a extração experimental do elemento mais extratável (Sm, Figura 2). Entretanto, todos os modelos subestimaram a extração do elemento menos extratável (Nd, Figura 2). É sabido que o processo contínuo opera fora das condições de equilíbrio (AZEVEDO; ALVES, 2013) devido a ineficiências intrínsecas do processamento ininterrupto, gerando o estado de pseudo-equilíbrio. Além disso, sabe-se que quando há um perfil de extração parecido entre dois componentes, o componente mais leve é previsível apenas se for conhecido o pseudo-equilíbrio em regime contínuo (KISLIK, 2012). Sob a luz dessas ideias, reproduziu-se a isoterma de pseudo-equilíbrio do regime contínuo; para tanto, novos coeficientes foram estimados a partir do ensaio em planta mini piloto e propôs-se uma nova configuração de 7 estágios e razão A/O 0,3.

Os dados experimentais da nova configuração validaram a previsão do modelo uma vez que se observou 99,0% de extração do Sm e 78% de recuperação do Nd no aquoso (Tabela 3). Além disso, constatou-se que o modelo da isoterma linear foi capaz de reproduzir o comportamento do Nd em regime contínuo. Dessa forma, as

evidências coletadas apontam para a direção de que uma planta de extração poderia ser dimensionada considerando o modelo "D constante" para o elemento mais extratável e o modelo da "isoterma linear" para o elemento menos extratável. Para obter os coeficientes, seriam necessários um ensaio em batelada para uma estimativa inicial desses valores e um ensaio em regime contínuo para o refinamento. Dessa forma, as ineficiências do processo contínuo (estado de não-equilíbrio) seriam contabilizadas no modelo de cada elemento.

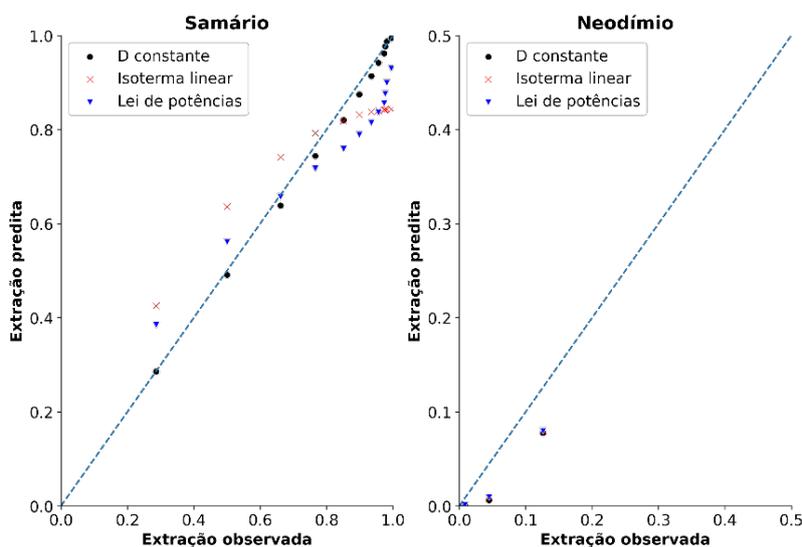


Figura 2. Comparação entre a extração observada e a predita para o Sm (esquerda) e Nd (direita) em regime contínuo.

Por fim, esse estudo mostrou a modelagem, simulação e validação de uma separação de terras-raras para gerar um refinado rico em ETR leves. A configuração final para essa separação contemplaria 7 estágios e razão A/O 0,3 a partir de uma alimentação contendo 0,82 g/L de Sm₂O₃ e 12,8 g/L de Nd₂O₃ e o sistema extratante seria o D2EHPA 2%. Nessas condições, foi possível obter um refinado isento de Sm. Futuras investigações podem avaliar a lavagem do orgânico para aumentar a recuperação de Nd no refinado.

Tabela 3. Comparação entre o previsto pela simulação (isoterma de pseudo-equilíbrio) e a observação experimental da planta de extração usando D2EHPA 2%. Valores em negrito destacam as especificações de projeto e valores observados.

Grandeza	Sm + pesados		Nd + Pr + La	
	Previsto	Observado	Previsto	Observado
Pureza no refinado	0,05%	0,02%	99,9%	99,9%
Pureza no extrato	24,60%	20,9%	75,4%	79,1%
Recuperação no refinado	0,56%	1,0%	80,0%	78,0%
Recuperação no extrato	99,44%	99,0%	20,0%	22,0%

5. Conclusões

Esse trabalho mostrou que foi possível projetar um sistema de separação de ETRs usando a modelagem empírica. A partir do simulador desenvolvido, dimensionou-se uma planta de extração com 7 estágios e razão A/O 0,30; nessas condições, esperou-se 99,4% de extração de Sm e 80% de recuperação do Nd no refinado.

A partir de um licor contendo 0,82 g/L de Sm_2O_3 e 12,8 g/L de Nd_2O_3 extraiu-se 99,0% de Sm e recuperou-se 78% de Nd no refinado, validando a simulação realizada do corte Sm/Nd. Espera-se que este trabalho possa contribuir para o desenvolvimento de uma planta de extração para a obtenção de um refinado rico em ETRs leves visando a produção de ímãs permanentes.

6. Agradecimentos

Os autores são gratos à ajuda dos diversos colaboradores que participaram do desenvolvimento desse trabalho, nomeadamente: os técnicos do SEMEX/CETEM Alberto Batista, Ana Lúcia Cariello, Isaías Viana Junior; os técnicos PCI: Davi de Carvalho e Letícia Alaburda. Agradecemos a CBMM por fornecer o concentrado de hidróxidos e ao CNPq pela bolsa concedida. O primeiro autor desse trabalho agradece especialmente ao seu supervisor Ysrael pela orientação e por todas as oportunidades oferecidas.

7. Referências Bibliográficas

AZEVEDO, E.G.; ALVES, A.M. **Engenharia de Processos de Separação**. 2. ed. Lisboa: IST Press, 2013. p. 820

DE FREITAS, R.M.; VERA, Y.M. Avanço no desenvolvimento de tecnologias de separação dos óxidos de terras raras utilizados na fabricação de ímãs permanentes. **X Jornada do Programa de Capacitação Institucional do CETEM**, p. 7, 2021.

GUPTA, C.K.; KRISHNAMURTHY, N. **Extractive Metallurgy of Rare Earths**. 2. ed. Boca Ration: CRC Press, 2015. p. 809

KISLIK, V.S. **Solvent extraction: classical and novel approaches**. 1st ed ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier, 2012.

LYON, K.L.; UTGIKAR, V.P.; GREENHALGH, M.R. Dynamic modeling for the separation of rare earth elements using solvent extraction: Predicting separation performance using laboratory equilibrium data. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 4, p. 1048-1056, fev. 2017.

NASCIMENTO, J.M.B. **Um algoritmo para minimização de custos da separação de elementos de terras raras por extração com solventes**. Em: XXIX JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral: CETEM/MCTI, 2021.

PRESTON, J.S. et al. The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part 3. The separation of the middle and light rare earth fractions and the preparation of pure europium oxide. **Hydrometallurgy**, v. 42, n. 2, p. 131-149, set. 1996.

VERA, Y.M. **Separação de Terras Raras a partir da Extração por Solvente: Revisão sobre o uso dos extratantes ácidos Organofosforados**. Rio de Janeiro: MCTI, 2015. p. 55

ZWIRMAN, J.B.C.; VERA, Y.M.; MOUTINHO, T.M. **Estudo da separação de Cério através da lixiviação seletiva de hidróxido de terras raras**. XXIII Jornada de Iniciação Científica. **Anais...**2015.

A baixa transparência no planejamento do uso dos royalties da mineração em municípios brasileiros

Low transparency in planning the use of mining royalties in Brazilian municipalities

Maria Pereira Lima Green

Bolsista PCI, Geógrafa, M. Políticas Públicas

Fábio Giusti

Supervisor, Geógrafo, D. Recursos Hídricos e Meio Ambiente

Resumo

Este artigo buscou identificar a previsão de uso da CFEM nas Leis Orçamentárias Anuais (LOAs) de 2019 a 2022 nos 30 municípios que mais recolheram em 2019, segundo dados da Agência Nacional de Mineração, e diante das determinações legislativas específicas sobre a CFEM e sobre a transparência pública, elaborou um quadro analítico da transparência em função da disponibilidade dessas informações. Após a elaboração desse quadro foi observado que ainda há um baixo grau de transparência dessas informações e que, portanto, ainda há um importante trabalho a ser feito para que as prefeituras divulguem melhor essas informações e, a partir disso, para que seja possível ampliar o debate público de como os recursos gerados pela mineração estão sendo ou mesmo como deveriam estar sendo aplicados.

Palavras-chave: CFEM; transparência pública; mineração.

Abstract

This article sought to identify the forecast for the use of CFEM in the Annual Budget Laws (LOAs) from 2019 to 2022 in the 30 municipalities that collected the most in 2019, according to data from the National Mining Agency, and in view of the specific legislative determinations on CFEM and on the public transparency, developed an analytical framework of transparency in terms of the availability of this information. After the elaboration of this table, it was observed that there is still a low degree of transparency of this information and that, therefore, there is still an important work to be done so that the municipalities better disseminate this information and, from that, so that it is possible to expand the public debate on how the resources generated by mining are being or even how they should be applied.

Key words: CFEM; public transparency; mining.

1. Introdução

A Compensação Financeira pela Exploração de Recursos Minerais (CFEM) é o pagamento feito ao Estado brasileiro em função da concessão dada para a exploração dos recursos minerais. Para os municípios em que a mineração é uma das principais atividades econômicas, a CFEM representa uma parcela significativa dos orçamentos anuais e acaba sendo uma fonte de receita fundamental para o financiamento de projetos e políticas públicas destas prefeituras (GIUSTI&GREEN, 2021). Sua caracterização e classificação jurídica baseiam-se fundamentalmente no artigo 20 e no artigo 176 da Constituição de 1988 que determinam que os recursos minerais são de propriedade da União, mesmo que estejam localizados em áreas de propriedade de particulares, cabendo à própria permitir a exploração. É a partir da relação estabelecida entre o Estado, que autoriza e concede a exploração dos recursos minerais, e particulares, que solicitam essa permissão para realizar a atividade, que a CFEM é gerada e recolhida. Esta receita originária (CASTRO JÚNIOR & SILVA, 2018) foi instituída em 28 de dezembro 1989 pela Lei nº 7.990 e sofreu alterações em 1990 com lei 8.001 e em 2017 com a lei 13.540. Entre as modificações mais significativas estão a criação de novos critérios na base de cobrança da CFEM, as novas alíquotas por substância mineral, os novos critérios de repartição e a criação da Agência Nacional de Mineração (ANM), entidade que executa o recolhimento e a distribuição do recurso. Com relação à aplicação da CFEM, a legislação veda seu uso para o pagamento de quadro permanente de pessoal e para o pagamento de dívida, com exceção de dívida com a União e suas entidades, e recomenda aos municípios que, preferencialmente, 20% de cada uma das parcelas recebidas sejam destinadas à diversificação econômica, ao desenvolvimento mineral sustentável e ao desenvolvimento científico tecnológico. Junto a isso, também obriga União, estados e municípios a tornarem públicas as informações sobre a aplicação desse recurso, de modo a garantir a total transparência na gestão da CFEM (BRASIL, 1990).

2. Objetivos

Considerando a importância da CFEM no orçamento público dos principais municípios mineradores e diante das exigências da lei de responsabilidade fiscal sobre a transparência das administrações públicas, o objetivo desse trabalho é apresentar um quadro analítico de como o uso deste recurso vindo sendo planejado e como essas informações vindo sendo divulgadas nas Leis Orçamentárias Anuais (LOAs) de 2019, 2020, 2021 e 2022 dos 30 municípios que mais recolheram a CFEM, de acordo com os dados da Agência Nacional de Mineração.

3. Material e Métodos

A partir da revisão bibliográfica sobre o tema da CFEM, primeira etapa da pesquisa, foram selecionados os artigos de Scaff (2014), Ibase (2018), Castro Júnior&Silva (2018), Inesc (2019), Reymão (2019) e Giusti et al. (2020) que apresentaram subsídios teórico para a formulação da metodologia. Nesta etapa também foram levantadas as legislações específicas sobre a CFEM e sobre a transparência pública, são elas: a lei nº 7990 de 1989; a lei nº 8001; lei nº 13.540 e; a lei 12.527. A segunda etapa da pesquisa foi o levantamento no site da Agência Nacional de Mineração (ANM) dos municípios que receberam a CFEM em 2019. Diante dessa listagem,

foram selecionados os primeiros 30 municípios para que fossem analisadas suas Leis Orçamentárias Anuais (LOAs) dos anos de 2019, 2020, 2021 e 2022. Em seguida, tendo como orientação as determinações das leis mencionadas, foram estabelecidos, ao longo do processo de levantamento das LOAs dos 30 municípios selecionados para amostra da pesquisa e de análise das informações disponíveis nessas LOAs, os critérios para a formulação de um quadro de análise dos municípios em função das informações disponibilizadas sobre a previsão de receita e despesa da CFEM.

4. Resultados e Discussão

A busca e análise das Leis Orçamentárias Anuais de quatro anos – 2019 a 2022 - dos 30 municípios de maior arrecadação da CFEM apontaram que há uma significativa deficiência na publicização das informações que, por determinação legal, deveriam ser amplamente divulgadas. Com efeito, esta primeira etapa de análise compõe o objetivo mais amplo de construção de uma metodologia capaz de avaliar o uso dos royalties gerados pela exploração mineral e sua relação com a melhoria ou não da qualidade de vida da população das localidades em que a atividade está instalada.

A Lei Orçamentária Anual é um dos três instrumentos que compõem o modelo orçamentário brasileiro estipulado pelo artigo 165 da Constituição de 1988. Através dessa lei cada município estabelece anualmente a estimativa de todas suas receitas e fixa as despesas que as unidades orçamentárias e os programas terão ao longo do exercício fiscal financeiro. É nessa lei, portanto, que devem estar discriminados nitidamente quais serão os valores e as fontes de recurso do município e como cada um será gasto. Entretanto, os resultados apontaram que há, de início, uma ausência disponibilização das LOAs em parte importante dos municípios estudados. Além disso, em muitos casos quando a LOA está disponível, a leitura do documento exige conhecimentos técnicos prévios para que seja possível sua total compreensão. Em outros casos, as informações são insuficientes e, especificamente sobre a CFEM, tornam inviável o rastreamento de como o recurso está sendo gasto.

A Figura 1 é um quadro síntese dos resultados da análise feita sobre as LOAs dos municípios selecionados. O quadro está organizado em cinco colunas, a primeira apresenta o ranqueamento dos 30 municípios que mais arrecadaram a CFEM em 2019, segundo dados da ANM. As outras quatro colunas apresentam os resultados obtidos por cada município ao longo dos anos analisados – 2019 a 2022 – considerando cada um dos quatro critérios previamente estabelecidos. A primeira coluna apresenta o resultado da busca das LOAs nos sites das prefeituras e portal da transparência. A segunda coluna apresenta o resultado das LOAs que divulgavam o valor previsto de repasse da CFEM pela ANM. A terceira coluna apresenta as LOAs que além de divulgar o valor do repasse de CFEM previsto na receita, vincula esta receita à um código específico. Por fim, a quarta coluna apresenta o resultado das LOAs que foi possível identificar a CFEM na previsão de receita do município e, através do código específico, identificar o planejamento de uso da CFEM entre as despesas pelas unidades orçamentárias e pelos programas do município.

Cada célula do quadro apresenta o resultado da aplicação desses quatro critérios em cada um dos 30 municípios pelos quatro anos analisados. As células verdes, sempre identificadas com o “S”, indicam que a LOA do município e do ano de referência cumpriu com o critério observado. As células vermelhas, sempre identificadas com um “N”, ao contrário, indicam que a LOA não cumpriu com o critério observado.

Ranqueamento dos municípios em função do valor de recolhimento da CFEM em 2019, segundo a ANM.		A LOA está disponível em meio digital				O valor previsto da CFEM aparece na LOA				Há um código específico para a CFEM na LOA				É possível identificar o planejamento de uso da CFEM entre as receitas e as despesas previstas na LOA			
		Anos				Anos				Anos				Anos			
		2019	2020	2021	2022	2019	2020	2021	2022	2019	2020	2021	2022	2019	2020	2021	2022
1°	Parauapebas - PA	S	S	S	S	S	S	S	S	N	S	S	S	N	S	S	S
2°	Canaã dos Carajás - PA	S	S	S	S	N	S	S	S	N	S	S	S	N	S	S	S
3°	Congonhas - MG	S	S	S	S	S	S	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
4°	Itabira - MG	S	N	S	N	N	N	S	N	N	N	S	N	N	N	S	N
5°	Nova Lima - MG	N	S	S	S	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
6°	Conceição do Mato Dentro - MG	S	S	N	S	S	S	N	S	S	S	N	S	S	S	N	S
7°	São Gonçalo do Rio Abaixo - MG	S	S	S	N	S	S	S	N	S	S	S	N	N	S	S	N
8°	Marabá - PA	S	S	S	S	S	S	S	S	N	S	N	S	N	N	N	S
9°	Itabirito - MG	S	S	S	S	S	S	S	S	N	S	S	S	N	S	S	S
10°	Mariana - MG	S	S	S	S	N	N	S	S	N	N	N	S	N	N	N	S
11°	Brumadinho - MG	S	S	S	S	S	S	S	S	N	S	S	S	N	S	S	S
12°	Itatiaiuçu - MG	S	S	S	S	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
13°	Belo Vale - MG	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
14°	Paracatu - MG	S	S	S	N	S	S	S	N	N	S	S	N	N	S	S	N
15°	Catas Altas - MG	S	S	S	N	S	S	S	N	S	S	S	N	S	S	S	N
16°	Paragominas - PA	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
17°	Oriximiná - PA	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
18°	Rio Piracicaba - MG	S	S	N	S	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
19°	Curionópolis - PA	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	N	S	S	S

20°	Alto Horizonte - GO	S	S	S	S	S	N	N	N	S	N	N	N	S	N	N	N
21°	Alvorada de Minas - MG	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
22°	Ouro Preto - MG	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
23°	Sabará - MG	N	S	N	N	N	S	N	N	N	S	N	N	N	S	N	N
24°	Juruti - PA	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	N	S	S	N
25°	Corumbá - MS	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
26°	Itaituba - PA	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	N	S	S	S
27°	Terra Santa - PA	S	S	S	S	S	N	S	N	S	N	N	N	S	N	N	N
28°	Sarzedo - MG	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N
29°	Pedra Branca do Amapari - AP	S	N	S	N	S	N	S	N	N	N	N	N	N	N	N	N
30°	Barro Alto - GO	S	S	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N	N

Figura 1. Análise sobre o planejamento de uso da CFEM nas Leis Orçamentárias Anuais dos principais municípios mineradores brasileiros nos anos de 2019 a 2022.

Os critérios aplicados na avaliação das LOAs foram elaborados em função das exigências legais sobre a transparência das informações dos órgãos integrantes da administração pública, um direito fundamental que está previsto nos artigos 5º, 37º e 216º da Constituição Federal de 1988 e foi regulamentado pela lei nº 12.527 de 2011. Portanto, é de obrigação de todas as prefeituras disponibilizarem as LOAs em seus sítios oficiais, garantindo a autenticidade, a integridade e a atualização das informações.

Observando os resultados sobre a disponibilidade no meio digital é possível notar que esse critério já se apresenta como um limitante fundamental para análise do planejamento de uso da CFEM nos principais municípios mineradores no Brasil. A coluna consecutiva, que mostra se os valores previstos da CFEM estão descritos nas LOAs, apresenta uma presença maior de células vermelhas, ou seja, além dos municípios que não disponibilizaram suas LOAs, há municípios que disponibilizam, porém, elaboraram LOAs incompletas em que o valor previsto da CFEM não aparece ao longo do documento.

Entre as LOAs que apresentavam a previsão do valor da CFEM, passou-se a observar os aspectos das classificações orçamentárias de receitas e despesas, fundamentais para a transparência das operações e de utilização obrigatória na elaboração do documento (MTO, 2021). Para que seja possível identificar a previsão de uso da CFEM tanto na receita quanto na despesa nas LOAs, o recurso deve ser classificado por uma codificação normatizada para Estados e Municípios por meio de Portaria Interministerial - SOF e STN. Os resultados apresentados nas duas últimas colunas mostram que os documentos que tinham códigos específicos de identificação da CFEM diminuem significativamente. Especialmente na última coluna, quando foi observado se

era possível, a partir da identificação de um código exclusivo da CFEM, rastrear todo o planejamento de uso dos royalties ao longo da descrição das despesas de cada município, considerando a classificação dessas despesas por unidades orçamentárias e programas de governo.

5. Conclusões

O trabalho mostrou que a disponibilidade das informações sobre a gestão da Compensação Financeira pela Exploração Mineral nas LOAs de 2019 a 2022 dos 30 municípios que mais recolheram este recurso em 2019, segundo os dados da ANM, ainda não está em conformidade com o que é exigido pelas leis nº 12.527 e nº 13.540. Nesse sentido, ainda há um importante trabalho a ser feito para que as prefeituras divulguem melhor essas informações e, a partir disso, para que seja possível ampliar o debate público de como os recursos gerados pela mineração estão sendo ou mesmo como deveriam estar sendo aplicados.

6. Agradecimentos

Agradeço ao Ministério de Ciência e Tecnologia, ao Centro de Tecnologia Mineral e aos pesquisadores no Netmin Fábio Giusti, Fernando de Castro, Felipe Soté. Evandro Guimarães e Julia Campos.

7. Referências Bibliográficas

BRASIL. **Constituição da República Federativa do Brasil de 1988**. Brasília, DF: Presidência da República, [1988]. 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: Presidência da República, [1989]. 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**. Diário Oficial da União, Brasília, 18 dez. 2017. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2015-2018/2017/Lei/L13540.htm>. Acesso em: 10 de set. de 2021.

CASTRO JÚNIOR, P.H. & SILVA, T.M. **CFEM: Compensação Financeira pela Exploração Mineral**. Belo Horizonte: 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**. BRASIL MINERAL (SÃO PAULO), v. 416, p. 42-50, 2021.

IBASE. **Contradições do desenvolvimento e o uso da CFEM em Canaã dos Carajás (PA)**. Belém, 2018.

INESC. **Compensação Financeira pela Exploração dos Recursos Minerais: o que é, de onde veio, para quem vai? O caso de Canaã dos Carajás**. São Paulo, 2019.

REYMÃO, Ana Elizabeth Neirão. **A CFEM e as Políticas Públicas nos Maiores Municípios Mineradores de Paraenses. Direito e Desenvolvimento na Amazônia.** Santa Catarina: Qualis, 2019. p. 9-30. Disponível em: <https://gpminamazonia.blogspot.com/2020/04/livro-direito-e-desenvolvimento-da.html>. Acesso em: 2 set. 2021.

SCAFF, Fernando Facury. **Royalties do petróleo, minério e energia: aspectos constitucionais, financeiros e tributários.** 1ª Ed. São Paulo: Revista dos Tribunais, 2014.

Biossolubilização de rochas e resíduos de rochas como fontes alternativas de fertilizantes para a agricultura

Biosolubilization of rocks and rock residues as alternative sources of fertilizers for agriculture: use of 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 95% do fertilizante potássico consumido no país é importado. Alguns microrganismos são capazes de solubilizar formas "indisponíveis" de minerais contendo K. Nesse contexto, buscou-se avaliar o potencial de bactérias isoladas de um solo proveniente do campo experimental da Embrapa Agrobiologia, capazes de solubilizar potássio presente em rochas e resíduos, utilizadas como fontes alternativas de potássio. Foram testadas 86 bactérias, em meio de cultivo Aleksandrov para solubilizadores de potássio. Dentre os isolados bacterianos testados, 8 apresentam potencial de biossolubilização de potássio, em meio sólido. A partir dos resultados obtidos, serão conduzidos testes em meio líquido, para quantificar o potássio solubilizado.

Palavras-chave: biossolubilização; potássio; bactérias solubilizadoras de potássio.

Abstract

Potassium is an essential nutrient for Brazilian agriculture, but about 95% of the potash fertilizer consumed in the country is imported. Some microorganisms are able to solubilize 'unavailable' forms of K-bearing minerals. In this context, we sought to evaluate the potential of bacteria isolated from a soil from experimental field of Embrapa Agrobiologia capable of solubilizing potassium present in ground rocks used as alternative sources of potassium. Eighty-six bacteria were tested in Aleksandrov culture medium for potassium solubilizers. Among the bacterial isolates tested, 8 have potential for biosolubilization of potassium in solid medium. From the results obtained, tests will be conducted in liquid medium to quantify the solubilized potassium.

Key words: biosolubilization; potassium; potassium solubilizing bacteria.

1. Introdução

Uma das principais causas do alto custo da produção agrícola é a aplicação de fertilizantes, uma vez que os solos brasileiros são pobres, necessitando de suplementação. São considerados macronutrientes os elementos nitrogênio, fósforo e potássio, sendo os dois últimos os requeridos em maiores quantidades para as funções metabólicas das plantas (ALVES et al., 2010; CHOTCHUTIMA et al., 2016; NATH et al., 2018; SILVA et al., 2017; RHEINHEIMER et al., 2008).

O Brasil é um dos maiores importadores mundiais e o quarto maior consumidor de fertilizantes potássicos (COSTA et al., 2018). Uma vez que a alta dependência da importação de fertilizantes leva a um aumento no custo de produção agrícola, torna-se urgente encontrar um meio ambientalmente seguro, sustentável e econômico para a fertilização do solo (SATTAR et al., 2018). Dentre as alternativas estão o uso das rochas que contenham teores significativos dos elementos empregados na fertilização dos solos, como por exemplo, P e K, 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, os ciclos biogeoquímicos aos quais as mesmas sejam submetidas, como o contato com a água, microrganismos, ácidos e variações de temperatura, promovam 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).

Uma estratégia para aumentar a disponibilidade destes nutrientes é a aplicação de processos biotecnológicos. Muitos microrganismos são reconhecidos por sua capacidade de solubilização de rochas e resíduos de rochas, contendo principalmente N, P e K, utilizando mecanismos de produção de ácidos orgânicos e inorgânicos, quelação, trocas iônicas, enzimas e outros (ARIA et al., 2010; BASHIR et al., 2018; GUIMARÃES et al., 2006) e assim, possibilitando a disponibilização dos nutrientes para as plantas (ARIA et al., 2010; ETESAMI et al., 2017; GUIMARÃES et al., 2006;; YU et al. 2014;).

Dessa forma o desenvolvimento de novas tecnologias para a produção de fertilizantes potássicos a partir de rotas biológicas para a solubilização de agrominerais, aparece como uma alternativa na busca de soluções para o suprimento de fertilizantes no mercado nacional (ALI, et al., 2019).

O presente estudo tem como objetivo avaliar a efetividade de cepas bacterianas isoladas de solos agrícolas na solubilização de diferentes rochas e resíduos de rochas brasileiras contendo potássio e estabelecer a melhor condição de processo objetivando o maior efeito na liberação do elemento em questão.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Realizar estudo prospectivo sobre o desenvolvimento de processos biotecnológicos a serem aplicados na biossolubilização de rochas e de resíduos de rochas visando posterior aplicação como fontes alternativas de

fertilizantes para a agricultura brasileira. O estudo justifica-se pela premente necessidade de redução da dependência da importação de fertilizantes comerciais, bem como do custo de produção dos mesmos. Desta forma, o desenvolvimento de processos biotecnológicos para solubilização de nutrientes 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, como a da produção de ardósias, que hoje se configuram como passivos geradores de possíveis impactos ambientais.

2.2. Objetivos Específicos

- Selecionar culturas microbianas existentes no LaBiotec/SETEL/COPMA e outras provenientes de coleções de cultura com objetivo de utilizá-las em ensaios de biossolubilização;
- Isolar, identificar e selecionar microrganismos em solos agrícolas com aplicação de remineralizadores;
- Determinar o potencial de remoção de solubilização de minerais das rochas e/ou resíduos pelos microrganismos selecionados, testando diferentes condições de cultivo.

3. Materiais e Métodos

3.1. Ensaio com remineralizadores

Inicialmente, o experimento foi implantado em condições de casa-de-vegetação na área experimental da Embrapa Agrobiologia, localizada no município de Seropédica, Rio de Janeiro. O ensaio foi conduzido em vasos contendo 8 kg de terra proveniente do campo experimental da Embrapa Agrobiologia, que apresenta baixa fertilidade natural, principalmente baixos teores de fósforo e potássio. O experimento foi realizado com delineamento em blocos casualizados com 4 repetições e 5 tratamentos incluindo (i) não fertilizado (controle), (ii) fertilizado com resíduo mineral da Brasil Minérios S/A (Amostra 3), (iii) fertilizado com resíduo mineral da Mineração Fortaleza Ltda (Amostra 8), (iv) fertilizado com resíduos da moagem de amazonita e (v) fertilizado com Kamafugito, remineralizador registrado no MAPA, usado como controle positivo.

Com auxílio de uma betoneira (Figura 1), o preparo das amostras de terra foi realizado através da homogeneização do mesmo com calcário dolomítico, gesso agrícola e com os remineralizadores individualmente. Após homogeneização, foram adicionados 8 kg de terra nos vasos e os mesmos se mantiveram em repouso pelo período de aproximadamente 45 dias para melhor reação dos compostos com a terra.



Figura 1. Preparação da terra para os ensaios experimentais. A – Terra proveniente do campo experimental, B – separação de terra para cada tratamento, C – mistura dos componentes de cada tratamento, D – enchimento e pesagem de cada unidade experimental.

Após os 45 dias, realizou-se o plantio da crotalária (*Crotalaria juncea* L.) adicionando-se 8 plantas por vaso, permanecendo 5 plantas após desbaste. A Figura 2 mostra as plantas com 20 dias após plantio. Após 45 de plantio, realizou-se o corte da parte aérea das plantas e a deposição das mesmas sob a terra, individualmente em cada unidade experimental (vaso) (Figura 3).

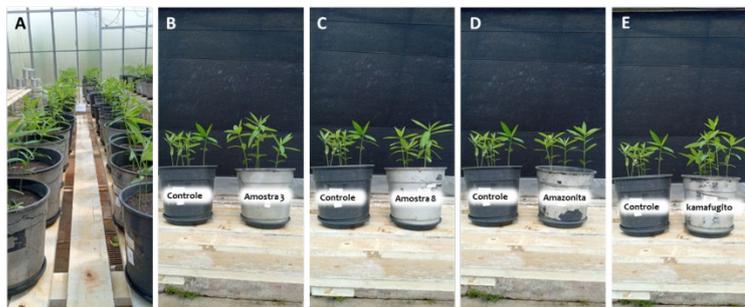


Figura 2. Plantas de crotalária após 20 dias de plantio. A – visão geral das unidades experimentais de um dos blocos, B – unidades experimentais representativas do tratamento controle e do tratamento com amostra 3, C – unidades experimentais representativas do tratamento controle e do tratamento com amostra 8, D – unidades experimentais representativas do tratamento controle e do tratamento com amazonita e E - unidades experimentais representativas do tratamento controle e do tratamento com kamafugito.

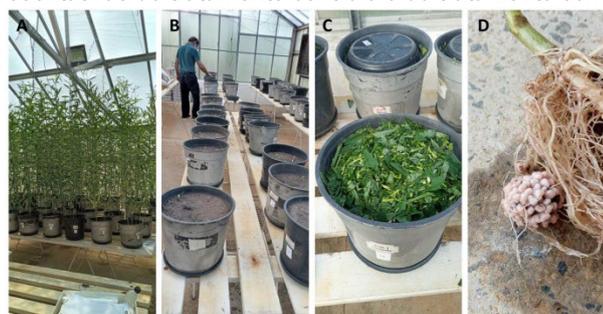


Figura 3. Etapa de rotação das culturas. A – plantas de crotalária com 45 dias após plantio, B – unidades experimentais após remoção da parte aérea das plantas, C – parte aérea triturada e depositada sob as unidades experimentais, D – destaque para os nódulo das raízes de crotalária das unidades de avaliação destrutiva, indicando bom funcionamento do processo de fixação biológica de nitrogênio no sistema.

Após 15 dias do corte, o tecido foi incorporado ao solo realizando-se em seguida o plantio das sementes de sorgo forrageiro (Dom Verge). Da mesma forma que a crotalária, foram semeadas 8 sementes por vaso, permanecendo somente 5 após o desbaste. A Figura 4 mostra o desenvolvimento das plantas de sorgo até a colheita final.

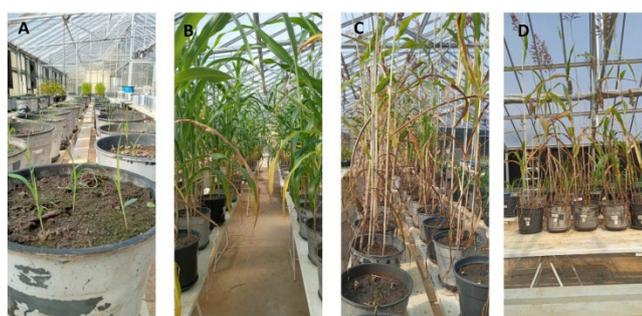


Figura 4. Desenvolvimento da cultura do sorgo. A – Plantas com 15 dias após plantio, B – plantas com 95 dias após plantio, C – plantas com 128 dias após plantio e D – plantas com 145 dias após plantio.

3.2. Isolamento e seleção de bactérias com potencial biotecnológico

Foi realizado o isolamento das cepas bacterianas da última etapa do processo (145 dias após o plantio) das amostras em estudo.

Após o isolamento das cepas bacterianas, foi realizado a seleção das bactérias com potencial para solubilização de potássio usando o método spot test (SINDHU et al., 1999) em meio Aleksandrov contendo (g/L): glicose (5), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (0,5), $FeCl_3$ (0,005), $CaCO_3$ (0,1) $Ca_3(PO_4)_2$ (2), Ágar (15), com adição de 2 g/L de pó de rocha insolúvel como fonte de potássio. Com o objetivo de visualizar a alteração do pH do meio pelos microrganismos, foi adicionado 2 mL da solução de corante azul de bromotimol (5 g/L) preparado em álcool 70% no meio Aleksandrov antes da esterilização e as placas foram preparadas. A suspensão cada isolado bacteriano, preparada a partir de 48 h de crescimento de cada estirpe individualmente, foi adicionada nas placas em forma de gota. As placas foram incubadas a 30°C por 2-3 dias. A detecção de solubilização de potássio foi baseada na capacidade de formação de zona de solubilização e mudança de cor de azul esverdeado para amarelo.

4. Resultados e Discussão

4.1. Isolamento e seleção de bactérias com potencial biotecnológico

Foram isoladas um total de 86 cepas bacterianas das 5 amostras estudadas, sendo 14 cepas da amostra (i), 14 cepas da amostra (ii), 14 cepas da amostra (iii), 17 cepas da amostra (iv) e 25 cepas da amostra (v). A partir o método *spot test* realizado, dentre as bactérias avaliadas, 8 apresentaram potencial para solubilização de potássio. Na Figura 5 podemos observar uma imagem demonstrando placa de petri contendo o meio de cultivo com a adição do indicador azul de bromotimol, onde é possível observar a mudança na coloração após o período de incubação.

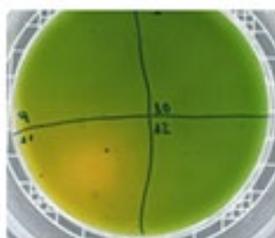


Figura 5. Mudança na coloração da placa de petri após o período de incubação.

Vale ressaltar que as estirpes isoladas da amostra (i) proveniente do plantio sem adição de remineralizador, não apresentaram mudanças na coloração do meio. Em contrapartida, para as estirpes provenientes das amostras contendo remineralizadores, duas estirpes provenientes da amostra (ii) apresentaram mudança de coloração e 3 estirpes de ambas as amostras (iv) e (v) apresentaram mudança de cor no meio. Apenas para a amostra (iii) não houve nenhuma estirpe isolada que tivesse ocasionado mudança de coloração no meio. A Figura 6 apresenta a imagem das estirpes bacterianas com potencial para solubilização do potássio, que foram selecionadas das amostras (ii), (iv) e (v).

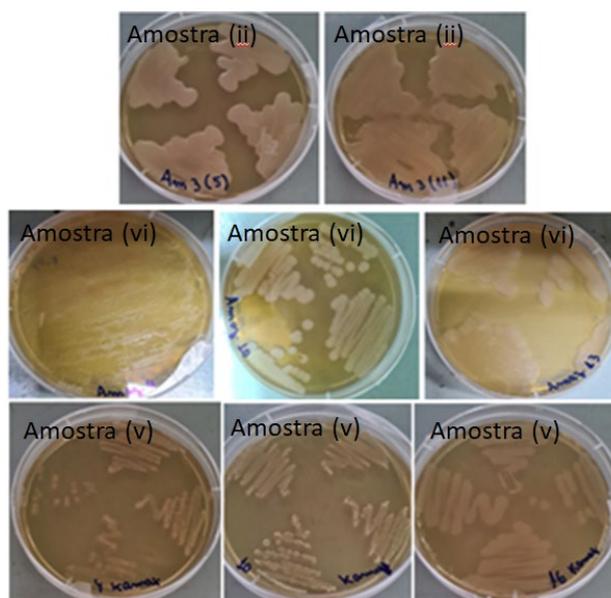


Figura 6. Estirpes bacterianas selecionadas da amostra (ii), (iv) e (v).

4.2. Ensaio prospectivos de biossolubilização

A partir dos resultados obtidos, estão sendo realizados novos ensaios, em meio de cultivo líquido com os isolados que apresentaram potencial para solubilização do potássio e posteriormente será quantificado o potássio disponível no meio.

5. Conclusões

Foi possível realizar o isolamento de 86 estirpes bacterianas provenientes de diferentes sistemas contendo solo sem e com adição de remineralizadores. Posteriormente, foi realizada a seleção das bactérias com potencial para solubilização de potássio usando o método *spot test*, em um meio de cultivo contendo o indicador azul de bromotimol, onde 8 cepas foram selecionadas. No momento, com as cepas selecionadas, estão sendo realizados novos ensaios em meio líquido para avaliar a solubilização de potássio presente nos remineralizadores.

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 e ao CNPq pelo apoio financeiro.

7. Referências Bibliográficas

ALI, A.M.; AWAD, M.; HEGAB, S.A.; ABD EL-GAWAD, A. Promoting effect of potassium solubilizing bacteria (*Bacillus cereus*) on nutrients availability and yield of potato. **Archives of Agricultural Sciences Journal**. v. 2, n. 2, p. 43-54, 2019.

ALVES, L., OLIVEIRA, V.L., SILVA FILHO, G.N. Utilization of rocks and ectomycorrhizal fungi to promote growth of eucalypt. **Braz. J. Microbiol.** v. 41, p. 676-684, 2010.

ARIA, M.M.; LAKZIAN, A.; HAGHNI, G.H.; BERENJI, A.R.; BESHARATI, H.; FOTOVAT, A. Effect of Thiobacillus, sulfur, and vermicompost on the water-soluble phosphorus of hard rock phosphate. **Bioresour. Technol.** v. 101, p. 551-554, 2010.

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 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.

CHOTCHUTIMA, S.; TUDSRI, S.; KANGVANSAICHOL, K.; SRIPICHITTA, P. Effects of sulfur and phosphorus application on the growth, biomass yield and fuel properties of leucaena (*Leucaena leucocephala* (Lam.) de Wit.) as bioenergy crop on sandy infertile soil. **Agri. Nat. Resour.** v. 50, p. 54-59, 2016.

COSTA, P.; AMORIM, M.; ALVES, R.; RAYMUNDO, J.A dependência de importações no suprimento da demanda de fertilizantes no Brasil e sua entrada pelo porto de Santos. **Revista Produção Industrial & Serviços**. v. 5, n. 2, p. 53-65, 2018.

ETESAMI, H.; EMAMI, S.; ALIKHANI H. Potassium solubilizing bacteria (KSB): Mechanisms, promotion of plant growth, and future prospects - A review. **J Soil Sci Plant Nutr.** v. 17, p. 897-911, 2017.

GUIMARÃES, P.S.; LÚCIO, C.H.; SOARES, E.M.; NONATO, L.V.; COELHO, A.M.; ALVES, V.M.C.; MARRIEL, I.E. 2006. Liberação de Potássio de Rocha Silicática Brecha Influenciada Pelo Genótipo de Fungo, in Vitro. May of potassium and phosphorus solubilizing bacteria. **Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry**. v. 7, n. 2, 2012.

NATH, D.; MAURYA, B.R.; KHAN, S. *In-vitro* solubilization of waste minerals and morphological characteristics p.1626-1632, 2018.

RHEINHEIMER, D.S., MARTINAZZO, R., GATIBONI, L.C., KAMINSKI, J., SILVA, L.S. Amplitude no fósforo microbiano em um Argissolo em pastagem nativa submetida à roçada e à introdução de espécies forrageiras com fertilização fosfatada em diferentes épocas. **Acta Sci. Agron.** v. 30, p. 561-567, 2008.

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.

SILVA, V.N.; SILVA, L.E.S.F.; SILVA, A.J.N.; STAMFORD, N.P.; MACEDO, G.R. Solubility curve of rock powder inoculated with microorganisms in the production of biofertilizers. **Agriculture and Natural Resources**. p. 1-6, 2017.

YU, Y.; SHENG, X.; HE, L.; HUANG, Z. Linkage between culturable mineral-weathering bacteria and their weathering effectiveness along a soil profile. **Geomicrobiol J**. v.33, p.10-19, 2016.

Normatização dos finos do beneficiamento de rochas ornamentais (FIBRO) em cerâmica vermelha

Standardization of fine waste from ornamental stone processing (FIBRO) in red ceramic

Mariane Costalonga de Aguiar

Bolsista PCI, Química, D.Sc.

Monica Castoldi Borlini Gadioli

Supervisora, Eng. Química, D.Sc.

Resumo

O Brasil é um dos principais produtores de rochas ornamentais do mundo e o estado do Espírito Santo é o seu maior produtor. O objetivo deste trabalho é contribuir para a normatização da utilização de resíduos finos do beneficiamento de rochas ornamentais - FIBRO em artefatos de cerâmica vermelha. Foram realizadas pesquisas bibliográficas, visitas técnicas e caracterização tecnológica nas matérias-primas coletadas nas indústrias para contribuir para a normatização dos resíduos de rochas ornamentais para a fabricação de artefatos cerâmicos. Também foi realizado teste industrial onde foram fabricados artefatos cerâmicos com a incorporação de resíduo de rochas ornamentais na massa cerâmica nas seguintes proporções: 0, 10 e 20% em peso. Para as composições elaboradas foram preparados tijolos maciços por extrusão e posteriormente, queimadas a 850°C em forno abóbada. Em seguida, foram realizados ensaios tecnológicos de absorção de água e de resistência à compressão. Os resultados indicaram que o resíduo avaliado é um material com grande potencial para ser utilizado como componente de massa cerâmica, uma vez que, contribui para a redução de consumo de matérias-primas naturais, diminuição da quantidade de resíduos finos a ser descartada na natureza, além de agregar valor ao resíduo.

Palavras-chave: cerâmica vermelha; rochas ornamentais; resíduos; instrução normativa.

Abstract

Brazil is one of the main producers of ornamental stones in the world and the state of Espírito Santo is its largest producer. The objective of this work is to contribute to the standardization of the use of fine waste from the processing of ornamental stones - FIBRO in red ceramic artifacts. Bibliographic research, technical visits and technological characterization were carried out on the raw materials collected in the industries to contribute to the regulation of ornamental stone waste for the manufacture of ceramic artifacts. An industrial test was also carried out in which ceramic artifacts were manufactured with the incorporation of ornamental stone waste in the ceramic mass in the following proportions: 0, 10 and 20% by weight. For the elaborate compositions, solid bricks were prepared by extrusion and later, fired at 850°C in a vaulted oven. Then, technological tests of water absorption and compressive strength were carried out. The results indicated that the evaluated waste is a material with great potential to be used as a ceramic mass component, since it contributes to the reduction of consumption of natural raw materials, reduction of the amount of fine wastes to be discarded in nature, in addition to adding value to the waste.

Key words: red ceramics; ornamental stones; waste; normative instruction.

1. Introdução

O Brasil é um dos maiores produtores de rochas ornamentais do mundo. As exportações brasileiras de materiais rochosos naturais de ornamentação e revestimento somaram em 2021 US\$ 1,34 bilhão e 2,40 Mt, com variação positiva de respectivamente 35,5% e 11,4% frente a 2020. O Espírito Santo é o principal estado brasileiro exportador de rochas ornamentais, (ABIROCHAS, 2021).

Devido a grande produção de rochas, a geração de resíduos é muito grande. Os resíduos descartados da indústria de rochas ornamentais possuem características mineralógicas e químicas que podem aumentar a qualidade e favorecer a fabricação de diversos materiais. Dessa forma, pesquisadores em diversas áreas do conhecimento vêm buscando alternativas para inserção do resíduo no ciclo produtivo de novos materiais, para que a economia do setor se torne cada vez mais sustentável e passe de linear para circular (VIDAL et. al., 2014).

Um importante segmento para utilização dos resíduos de rochas ornamentais é o de cerâmica, os resíduos podem auxiliar na diminuição da temperatura de vitrificação e queima, permitir maior controle da contração linear e diminuir a porosidade. A presença dos óxidos alcalinos, Na_2O e K_2O , e alcalino-terrosos, CaO e MgO , presentes nos resíduos ajudam na formação de fase líquida na queima cerâmica (GADIOLI et al., 2022; AGUIAR et al., 2022; CEREQUEIRA et al., 2022; SANT'ANA et al., 2019; BABISK et al., 2014).

O uso desses resíduos para a fabricação de cerâmica vermelha contribui para a redução de consumo de matérias-primas naturais, diminuição do impacto ambiental, diminuição da quantidade de resíduos a ser descartado na natureza, agregar valor a um resíduo indesejável, além de, promover melhorias às propriedades dos materiais.

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é contribuir para a normatização da utilização de resíduos finos do beneficiamento de rochas ornamentais denominados de FIBRO em artefatos de cerâmica vermelha, além de avaliar o efeito da incorporação desse resíduo nas propriedades físicas e mecânicas da cerâmica vermelha fabricada com as argilas e resíduo, em escala industrial.

3. Material e Métodos

3.1. Normatização

O foco principal foi elaborar as propostas de instruções normativas dentro das condicionantes dos constituintes químicos e mineralógicos presentes nos resíduos finos do beneficiamento de rochas ornamentais (FIBRO).

A pesquisa como um todo, também abrange os diversos aterros de resíduos finos de rochas ornamentais. Uma das principais análises é para a desmistificação da nocividade dos resíduos de rochas ornamentais. Este trabalho objetiva de forma específica a utilização dos resíduos finos do beneficiamento de rochas ornamentais para a criação de artefatos de cerâmica vermelha.

Para a elaboração da instrução normativa, foram realizadas diversas atividades importantes durante o projeto que foi essencial para a elaboração do mesmo. As atividades elaboradas foram descritas a seguir.

3.1.1. Levantamento bibliográfico

Foi realizado um levantamento bibliográfico sobre o tema “resíduos do beneficiamento de rochas ornamentais em artefatos de cerâmica vermelha” e de “uso dos resíduos de rochas ornamentais para fabricação de materiais”. Esta pesquisa foi realizada por meio de artigos encontrados na plataforma Scielo e Google acadêmico, além de teses, resumos, capítulos de livros, manuais e dissertações nacionais. Os critérios de inclusão das pesquisas utilizadas foram trabalhos que se baseavam nesta linha de pesquisa, os quais abordavam as palavras chaves: cerâmica vermelha, beneficiamento, métodos, rochas ornamentais, e dentre outras, nos idiomas português e inglês. Foram levantados 101 artigos de resíduos de rochas ornamentais na fabricação de cerâmica vermelha e 101 artigos de resíduos de rochas ornamentais na fabricação de outros materiais.

3.1.2. Visitas técnicas

Foram realizadas visitas técnicas as indústrias de cerâmica vermelha no estado do Espírito Santo e em outros Estados do Brasil, a fim de conhecer seu processamento cerâmico, bem como coletar as diversas matérias-primas de argilas e produtos para realizar ensaios de caracterização tecnológica. Além das indústrias de cerâmica vermelha, foi realizado visitas em indústrias de rochas ornamentais, também para conhecer o seu processamento e coletar resíduos finos das serrarias.

3.1.3. Levantamento das indústrias de cerâmica vermelha e de rochas ornamentais no estado do Espírito Santo.

Foi realizado um levantamento de todas as indústrias de cerâmica vermelha, de rochas ornamentais e de aterros de resíduos finos do beneficiamento de rochas ornamentais no estado do Espírito Santo. Posteriormente, foi feita uma análise de logística, estimando o valor do frete e valor de deposição dos resíduos no ano decorrente do projeto. O estudo mostrou que a empresa de rochas ornamentais, caso envie os resíduos para uma indústria cerâmica vermelha, deixaria de pagar o valor de deposição, com isso diminuindo seus custos para armazenamento nos aterros. Porém deve-se fazer uma análise mais detalhada sobre a logística, pois têm vários outros fatores econômicos que devem ser estudados. Cada empresa é um caso específico a ser observado. E cada região possui um valor de frete e deposição diferente.

3.1.4. Caracterização das argilas e dos resíduos de rochas ornamentais

Foram realizados ensaios de caracterização química, física e mineralógica das argilas e dos resíduos de rochas ornamentais que foram coletados nas indústrias cerâmicas e nas indústrias de rochas ornamentais. Também foi realizada análise ambiental dos resíduos de rochas ornamentais.

3.1.5. Teste industrial

Foi realizado teste industrial em uma indústria de cerâmica vermelha localizada no município de Campos dos Goytacazes-RJ. A empresa possui flexibilidade e interesse em trabalhar com a incorporação de resíduos de rochas ornamentais e está inclusive em fase de aprimoramento das etapas de produção. As porcentagens de resíduos de rochas ornamentais aplicadas na massa cerâmica para fabricação das peças foram de 0%, 10% e 20%. O material confeccionado foi o tijolo maciço de 5x9x19cm. A Tabela 1 apresenta as composições estudadas.

Tabela 1. Formulação das massas.

Matérias-primas	0%	10%	20%
Massa cerâmica	100	90	80
Resíduo	-	10	20

A indústria cerâmica utiliza na fabricação de tijolo maciço 3 tipos diferentes de matéria prima. Essa matéria prima passa por um processo de sazonalização no pátio da empresa. Sua massa cerâmica padrão, sem acréscimo de resíduo, é composta por 50% de argila branca forte, 30% de areinha e 20% de argila fraca. Para compor a massa com acréscimo de resíduo foi retirada a porcentagem referente da areinha.

A mistura foi realizada primeiro no pátio da empresa. Após, a mistura foi depositada no caixão alimentador para início do processo de produção. Após o caixão alimentador, o material segue por uma correia transportadora até a próxima etapa. Em cima da correia encontra-se um imã industrial para retirada de qualquer metal. Na etapa seguinte a massa passa por um desintegrado acoplado a seguir por um misturador, neste processo é acrescentado água.

Posteriormente a massa cerâmica foi para o processo de laminação em um rolo laminador. No equipamento a massa cerâmica se transforma em lâminas, ficando então totalmente desagregada e pronta para uso industrial. A massa cerâmica é levada para o processo final de extrusão, antes de entrar no processo foi acrescentado 24% de umidade final da massa cerâmica.

Após a extrusão do bastão de massa cerâmica ocorre o processo de corte. Nessa etapa, o bastão é cortado de forma igual em pequenos tijolos maciços padronizados.

Os tijolos cerâmicos cortados foram colocados nas prateleiras das vagonetas para serem secos em estufa natural. Ainda nas vagonetas as peças cerâmicas foram identificadas com numerações. A secagem foi realizada com uma duração de 15 dias a uma temperatura média de 45 °C em estufa natural coberta por lona plástica. Neste processo os artefatos cerâmicos perdem umidade.

Após os 15 dias de secagem nas vagonetas, os artefatos cerâmicos foram encaminhados para a queima. A queima foi realizada no forno Abóboda a uma temperatura de 150°C por 60 horas e 96 horas na temperatura de 850°C.

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

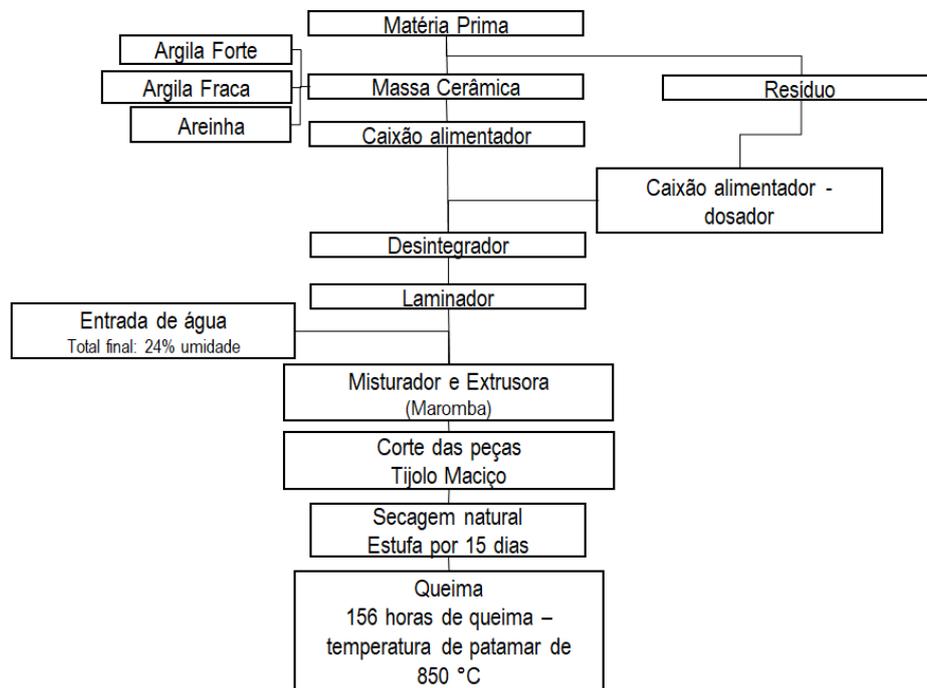


Figura 1. Fluxograma da planta piloto da indústria de cerâmica vermelha.

4. Resultados e Discussão

A Figura 2 apresenta a absorção de água dos artefatos cerâmicos. Nota-se que a adição do resíduo não alterou significativamente a absorção de água dos materiais. Isto pode estar associado à redução de perda de massa durante a queima que não ocorreu de forma significativa.

Segundo a classificação da norma NBR 15270-1 (ABNT, 2017), os índices para tijolo maciço apresentam uma absorção mínima de 8% e máximo de 25%, sendo assim, todos os resultados obtidos se enquadraram nos valores estipulados pela norma.

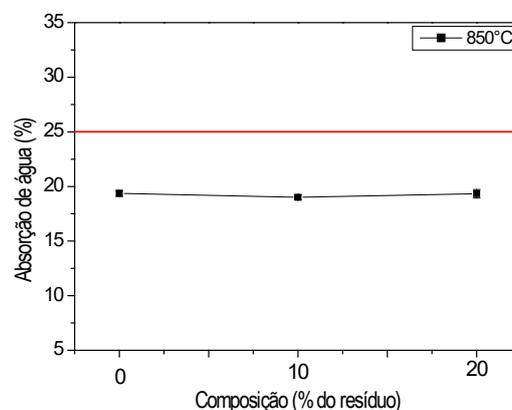


Figura 2. Absorção de água dos artefatos cerâmicos.

A Figura 3 apresenta a tensão de ruptura à compressão dos artefatos cerâmicos. Nota-se que a resistência mecânica aumenta significativamente com a adição do resíduo de rocha ornamental. Isto ocorre devido aos mecanismos de sinterização que possibilitam maior formação de fase líquida. O resíduo de rocha ornamental diminuiu a porosidade do material e melhorou a consolidação das partículas. De acordo com a norma NBR 15270-1 (ABNT, 2017), o índice mínimo de resistência mecânica para tijolo maciço é de 4 MPa. Nota-se que todos os materiais fabricados se enquadraram nos limites exigidos pela norma.

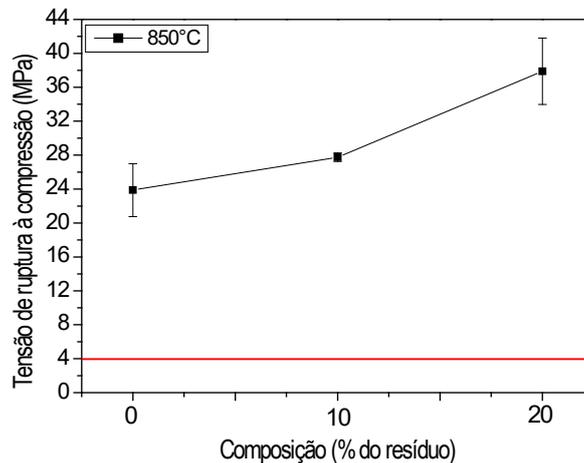


Figura 3. Tensão de ruptura à compressão dos artefatos cerâmicos.

5. Conclusões

Existem diversas pesquisas de cerâmica vermelha com resíduos de rochas ornamentais, porém, não há uma orientação direta, de algum órgão regulatório, que indica o uso seguro do material em escala comercial no Brasil, por isso que os dados bibliográficos coletados foram analisados seguindo critérios científicos e somente após essas análises, foi realizada uma proposta de instrução normativa.

Foi possível observar que para os artefatos cerâmicos fabricados, houve uma melhoria nas propriedades da cerâmica com a adição do resíduo em massa, que ocorreu devido ao bom empacotamento do resíduo com a massa cerâmica e a atuação fundente do resíduo, que auxiliaram na densificação das peças aumentando assim, a resistência mecânica.

Quanto aos índices da norma NBR 15270-1 (2017), todos os resultados obtidos enquadram-se para a fabricação de diversos tipos de blocos estruturais e de vedação.

Contudo, a normatização do resíduo de rochas ornamentais em artefatos cerâmicos é muito importante, pois contribui para a diminuição do impacto ambiental gerado com a deposição de resíduos, redução do consumo de matérias-primas para fabricação dos artefatos e principalmente para o desenvolvimento sustentável do setor brasileiro de rochas ornamentais e da construção civil.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CETEM, ao CNPq pela bolsa de pesquisa processo nº 300528/2022- 1, a FAPES processo nº: 84323264 pelo apoio financeiro, e a minha supervisora Mônica Castoldi Borlini Gadioli.

7. Referências Bibliográficas

ABIROCHAS – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. Exportações/ Importações Brasileiras. Disponível em: <<http://www.abirochas.com.br/abirochas-home/>>. 2021.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15270-1**: Componentes cerâmicos – Blocos e tijolos para alvenaria. Parte 1: Requisitos. ABNT, 2017.

AGUIAR, M.C.; GADIOLI, M.C.B.; SANT'ANA, M.A.K.; ALMEIDA, K.M.; VIDAL, F.W.H.; VIEIRA, C.M.F. Red ceramics produced with primary processing fine waste of ornamental stone according to the circular economy model. *Sustainability*. **2022**, 14, 12887.

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

CERQUEIRA, N.A.; SOUZA, V.; ALEXANDRE, J.; XAVIER, G.C.; FEDIUK, R.; MONTEIRO, S.N.; BARRETO, M.N.; AZEVEDO, A.R.G. Mechanical Feasibility Study of Pressed and Burned Red Ceramic Blocks as Structural and Sealing Masonry. *Materials* **2022**, 15, 5004.

GADIOLI, M.C.B.; AGUIAR, M.C.; VIDAL, F.W.H.; SANT'ANA, M.A.K.; ALMEIDA, K.M.; GIORI, A.J.N. Incorporation of Ornamental Stone Waste in the Manufacturing of Red Ceramics. *Materials* **2022**, 15, 5635.

SANT'ANA, M.A.K.; GADIOLI M.C.B.; BABISK, M.P.; VIEIRA C.M.F. Use of Waste of Ornamental Stone in Ceramic Mass Incorporation in Brazil. In: In: Ikhmayies S., Li J., Vieira C., Margem J., de Oliveira Braga F. (eds) *Green Materials Engineering. The Minerals, Metals & Materials Series*. Springer, 2019.

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.

Detecção de fases de minérios usando inteligência artificial

Ore Phase Detection Using Artificial Intelligence

Nancy Baygorrea

Bolsista PCI, Computer science, D.Sc.

Otávio Gomes

Supervisor, Material science, D. Sc.

Resumo

Neste trabalho, trata-se de um estudo sucinto de métodos de detecção de fases de minérios em imagens de elétron retroespalhados, obtidas com microsonda eletrônica, com o uso de inteligência artificial. Utilizando as ferramentas da interface de programação de aplicativos de detecção de objetos do Tensorflow, a partir de um modelo *pré-treinado*, pretende-se fazer um estudo comparativo de dois modelos de detecção afim de identificar as fases de minérios nas imagens com o fim de, posteriormente, construir um modelo mais inteligente de detecção de fases nas imagens de minérios.

Palavras-chave: modelos de detecção de objetos; inteligência artificial; tensorflow; redes neurais.

Abstract

This work is a brief study of ore phase detection methods in backscattered electron images, obtained with scanning electron microscope (SEM), using artificial intelligence. Using the Tensorflow object detection with application programming interface tools, from pre-trained, we intend to make a comparative study of two detection models in order to identify the phases of ores in the images, to later, to build a smarter model of phases detection in ore images.

Key words: object detection models; artificial intelligence; tensorflow; neural networks.

1. Introdução

A detecção de objetos (OD), em visão computacional, é a tarefa de detectar instâncias de objetos numa determinada classe presente em uma imagem. Essa detecção não só foca a classificação de diferentes instâncias, mas também tenta estimar as características e localizações desses objetos contidos em cada imagem. A detecção de objetos (OD) tem crescido muito nos últimos anos, apresentando uma vasta quantidade de novos modelos de redes neurais desenvolvidos. De fato, a OD tem muitas aplicações em visão computacional e “*Deep Learning*” inclusive na mineralogia (CHEN et al, 2017; IU et al., 2021). Entretanto, encontra-se poucos “*datasets standar*” nessa área referente a minérios. Além disso, existem outras aplicações, como por exemplo, em testes de reconhecimento de face (SUNK: POGGIO, 2002; YANG: NEVATIA, 2016), detecção de pedestre (WOJEK et al., 2012), detecção de esqueleto (KOBATAKE;YOSHINAGA, 1996) condução automática (CHEN et al., 2015, 2017), condições de clima (MATHIAS et al., 2013; NEUMANN, 2019), entre outros.

O estado de arte das arquiteturas de OD geralmente consiste em dois estágios, muitos dos quais tem sido treinados em *dataset* COCO (TSUNG et al. 2014), o dataset mais comum para detecção de objetos usado para avaliar o desempenho de métodos de visão computacional). O primeiro estágio é o detetor de objetos de estado único (redes convolucionais de disparo único para reconhecimento de objetos) remove o processo de extração da região de interesse (RoI), classifica e faz regressão ao candidato de caixa anchor, sendo um exemplo dessa e modelo a família do YOLO, CornerNet, CenterNet entre outros); o detetor de objetos de dois estágios divide a tarefa de detecção de objetos em outros dois estágios: extrai a RoI, classifica e faz regressão nessa região. Eles também são chamados de classificadores de regiões associados a extratores de característica em CNN (por exemplo R-CNN (GIRSHICK;DONAHUE;DARREL;MALIK, 2014), Faster-RCNN [(GIRSHICK, 2015), Mask-RCNN (HE et al. 2017), entre outros)

O pipeline de modelos de detecção de objetos tradicionais podem ser divididos em três etapas: seleção de região de informação, extração de características e classificação. De fato, quando uma imagem é um input na CNN, o problema de classificar as classes correspondentes de cada instancia é conhecido como problema de classificação. A saída desta rede neural é representada como um valor de probabilidade para todas as classes. Logo vem uma tarefa de classificação nesses valores de probabilidade o que de fato entende-se como um problema de regressão para prever a posição do objeto usando uma caixa delimitantes retangular (bounding box) o que registra a região de maior confiança da presença da instancia detectada. Na previsão, os modelos são tipicamente medidos de acordo com a métrica Média da Interseção sobre a União (Mean IoU).

2. Objetivos

- Construir um modelo pré-treinado para detecção de objetos multiclases e fazer a inferência no nosso *dataset* particular;

- Construir dois modelos de detecção de objetos multiclasse com ferramentas de Tensorflow utilizando a informação de uma rede pré-treinada;
- Fazer um estudo comparativo dos resultados obtidos pelos dois modelos dados.

3. Material e Métodos

Treinar um modelo de aprendizado profundo (deep learning) para o problema de OD precisa de um conjunto de dados muito grande, além de recurso computacional baseado em processadores composto por muitos núcleos menores e mais especializados (GPU). Então, a abordagem mais simples para facilitar o desenvolvimento do experimento seria, de fato, começar com um modelo *pré-treinado*, re-treinar para detectar os objetos do dataset particular (processo chamado de “Transfer Learning”) e treinar novos modelos no nosso *dataset*.

Nesta seção, vamos discutir o treinamento de um modelo de OD para um *dataset* particular com o uso do API de OD de TensorFlow e Google Colab. O TensorFlow OD é um software de recurso livre para construir modelos de detecção de objetos e segmentação de imagens que localizam múltiplas instancias na mesma imagem. Algumas das arquiteturas e modelos que TensorFlow OD API inclui: CenterNet, EfficientDet, SSD MobileNet, SSD ResNet, faster R-CNN, ExtremeNet, Mask RCNN. Para nossos experimentos, utilizaremos o EfficientDet e o Faster R-CNN.

O roteiro do nosso experimento é dado como segue:

- a) Preparar o *dataset*;
- b) Clonar as librerias do API OD Tensorflow, instala-o, e importar as suas funções.
- c) Carregar um modelo pré-treinado com seus pesos e os últimos *checkpoints*;
- d) Fazer a *inferência* para os nossos dados;
- e) Treinar dois modelos de detecção com nossos dados considerando a informação do *checkpoint* do modelo pré-treinado.

A seguir alguns detalhes do experimento em cada etapa:

- a) Preparação de dados: Nosso conjunto de imagens minerais de elétron retro espalhados, obtidas com uma microsonda eletrônica, consiste de biotita (rotulo: ‘B’), plagioclásio (rotulo: ‘P’), óxidos (rotulo: ‘O’), anfibólios (rotulo: ‘Ap’), piroxênio (rotulo: ‘px’) e espaços vazios ou buracos (rotulo: ‘hole’). Todas essas imagens são de tamanho 512x512, em escala de cinza e formato JPG.

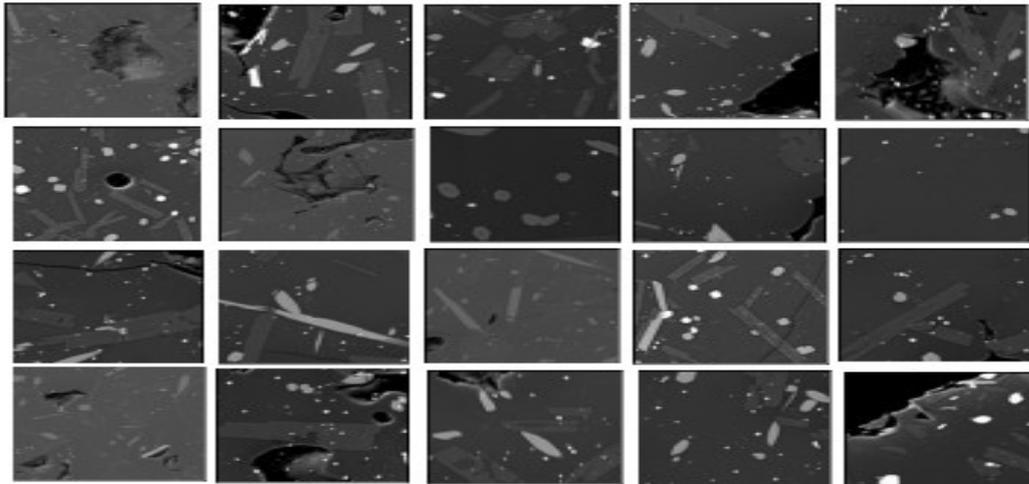


Figura 1. Conjunto de imagens que será utilizado na construção do nosso *dataset*.

Para a construção de um *dataset* para treinamento, é necessário fazer a rotulagem de cada uma das fases dos minérios nas imagens. Existem vários recursos para fazer essa rotulagem para modelos de detecção de objetos, por exemplo, LabelBox, Scale AI, SuperAnnotate, Dataloop, Playment, Supervise.ly, Hive Data, CVAT, Labelme, Labellmg, VoTT, Img Lab, entre outros. Para nosso propósito foi utilizado o Labellmg (<https://github.com/tzutalin/labellmg>), os quais salvam as anotações em extensão XML e formato PASCAL VOC. O formato mais comum utilizado por vários modelos de OD é o formato COCO, mas a conversão de qualquer formato para o COCO é feito em um comando simples. O Roboflow é um software muito útil porque ajuda no pré-processamento assim como também com o aumento de imagens com algumas operações (processo chamado de '*data augmentation*').

Além disso, muitos dos modelos pré-treinados disponíveis tem sido treinados utilizando o ImageNet (*dataset* que contém imagens de formato RGB). Portanto, se usamos esses modelos pré-treinados para imagens em escala de cinza, como é no nosso caso, são incompatíveis com modelos pré-treinados em imagens RGB. Nesse cenário, temos duas possíveis abordagens que podem ser consideradas: acrescentar canais individuais para cada imagem em escala de cinza para ter três ou mais canais ou modificar a primeira camada convolucional da rede neural pré-treinada. No nosso experimento apresentado nesta seção foi considerado a primeira abordagem pela simplicidade na manipulação de datas evitando assim modificar o modelo.

b) Clonar as bibliotecas do API OD Tensorflow, instala-o, e importar as suas funções. Precisa-se também importar o módulo `object_detection.utils` do Tensorflow versão 2.2.0. O modelo pode ser baixado do repositório oficial: <https://github.com/tensorflow/models>.

c) Carregar um modelo pré-treinado com seus pesos e os últimos *checkpoint*: Para nosso propósito de construir um modelo pré-treinado, vai ser considerado o modelo `model=download_model('centernet_hg104_512x512_coco17_tpu-8')`. Nesse repositório encontra-se o `pipeline_config` (informação sobre as configurações do modelo) para personalizar de acordo a nosso *dataset*, o caminho é o seguinte: `centernet_hg104_512x512_coco17_tpu-8/saved_model/pipeline.conf`. Esta é a parte mais importante do pré-treinamento.

```

from object_detection.builders import model_builder
pipeline_config = "./centernet hg104 512x512 coco17 tpu-8/pipeline.config"
model_dir = "./centernet hg104 512x512 coco17 tpu-8/checkpoint"
configs = config_util.get_configs_from_pipeline_file(pipeline_config)
model_config = configs['model']
detection_model = model_builder.build(model_config=model_config, is_training=False)
ckpt = tf.compat.v2.train.Checkpoint(model=detection_model)
ckpt.restore(os.path.join(model_dir, 'ckpt-0')).expect_partial()

```

Figura 2. Construindo o modelo com pesos *pré-treinados*.

Na Figura 2, mostra o código para carregar o último *checkpoint* do modelo. Além disso, carrega a configuração do *pipeline* e faz a construção do modelo de detecção. A última linha restaura os pesos desde o *checkpoint* para ser utilizado.

d) Fazer a *inferência* para os nossos dados: Antes de começar com a inferência precisa-se colocar as imagens em modo tensor: Para isso, vamos utilizar a função `load_image_into_numpy_array()` o qual converte uma imagem em um arranjo compatível com um grafo tensorflow. Por convenção, coloca-se um arranjo de tamanho (altura, largura, 3), onde o valor de 3 representa o número de canais de uma imagem RGB.

Para a *inferência* de detecção de objetos, precisa-se de preparar as imagens, o dicionário das classes (`label_map`) e os dados de anotações tais como: arranjo de caminhos das imagens: `train_image_filenames`, um dicionário de índices e classes (o índice começa com valor de 1), número de classes: 6, arranjo de identificação das classes: por exemplo `gt_labels=(np.array([1,4,65]), np.array([4,5,5,5,5]))`, as caixas delimitantes: um arranjo de `[ymin, xmin, ymax, xmax]`. Para esse fim, foi escrito uma função chamada `get_boxes()` que, lendo cada arquivo xml das imagens para treinamento, retorna um arranjo que contém a informação das caixas delimitantes e as classes dos rótulos para cada imagem: `gt_boxes, get_labels= get_boxes(path_xml)`. Por exemplo, `gt_labels=[np.array([1,1]), np.array([1,2,3])]` e `gt_boxes=p.array([[0.436, 0.591, 0.629, 0.712],[0.539, 0.583, 0.73, 0.711]], dtype=np.float32), np.array([[0.464, 0.414, 0.626, 0.548],[0.313, 0.308, 0.648, 0.526],[0.256, 0.444, 0.484, 0.629]], dtype=np.float32)`, onde cada arranjo em cada um deles representa informações, de pontuação para os label (1: 'P', 2: 'px', 3: 'B', 4: 'O', 5: 'Ap', 6: 'hole') e suas coordenadas da caixa delimitante, de duas imagens para o processo de treinamento. O `Category_index` é construído como: `category_index={1: {'id':1, 'name':'P'}, 2: {'id':2, 'name':'px'}, 3: {'id':3, 'name':'B'}, 4: {'id':4, 'name':'O'}, 5: {'id':5, 'name':'Ap'}, 6: {'id':6, 'name':'hole}}`. Ao fim, construir uma função `detect_fn()` que leia o modelo e retorne as detecções e um dicionário de predições como tensor.

e) Treinar dois modelos de detecção com nossos dados considerando a informação do *checkpoint* do modelo pré-treinado: Com todos esses inputs definidos, nós editamos o arquivo do *pipeline* para adaptar no nosso *dataset* particular, os *checkpoint* pré-treinados e também alguns parâmetros de treinamento específicos. Assim, para fazer um melhor treinamento, incrementa o `batch_size` de acordo com a capacidade do GPU.

No caso de treinamentos curtos, o número de passos tem que diminuir com o mesmo fator que foi incrementado o `batch_size`.

inferência Vamos utilizar *inferência* no método, para isso agregamos as imagens testes para a pasta localizado no `tensorflow-object-detection/test`. O resultado da inferência do modelo com nosso *dataset*, mostra três imagens com os rótulos certos e com a detecção resultante do modelo pré-treinado, para cada uma delas. Veja Figura 3.

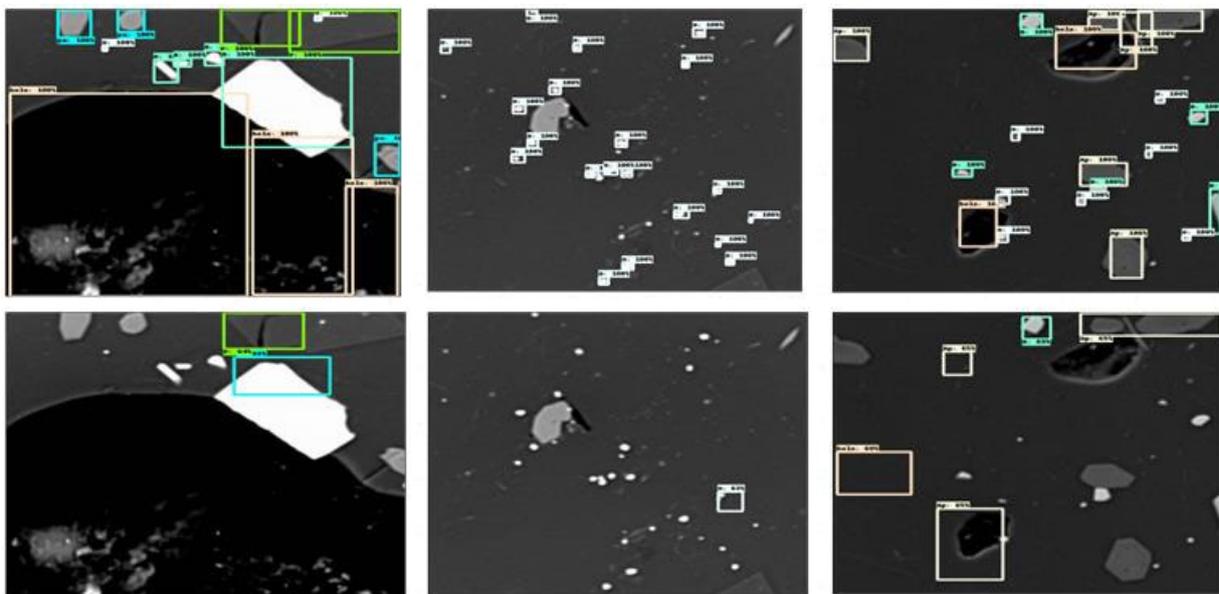


Figura 3. Superior: imagens com caixas delimitantes corretas.

Inferior: Imagens de saída do modelo pré-treinado `Centernet_hg_104_512x512_coco17_tpu-8`.

Nesta segunda parte do experimento, a fim de melhorar os resultados obtidos do modelo pré-treinado, vai-se treinar dois modelos de OD do TensorFlow2 (EfficientDet e o Faster-RCNN) com nosso próprio *dataset* utilizando a informação do *checkpoint* do pré-treinamento anterior. A determinação da escolha desses modelos foi determinada porque o EfficientDet é um dos algoritmos mais estáveis e eficientes para problemas OD e o Faster R-CNN (detector de dois estágios) é um algoritmo de reconhecimento de objeto de tipo de rede neural convolucional baseado em regiões.

Cada modelo de OD do Tensorflow2 tem pastas que podem ser personalizadas para nosso interesse: `model_name`, um arquivo `base_pipeline_file` (informações de treinamento de configuração específica que podemos adaptar para nosso *dataset*), um `pretrained_checkpoint` (localiza-se os pesos pré-treinados salvos desde que o modelo foi pré-treinado utilizando o *dataset* COCO) e um `batch_size`. Com os inputs definidos, editamos o `base_pipeline_file` com as informações do nosso *dataset*, o `pretrained_checkpoint` e também alguns parâmetros específicos. O modelo escolhido (EfficientDet e Faster R-CNN) vai começar com pesos salvos no `pretrained_checkpoint`, e será realizado um ajuste (chamado de *'fine tuning'*). Assim, o modelo começa identificando quais as características que devem ser úteis para a detecção de objetos.

Para treinar por mais tempo incrementamos o `num_steps`, para um treinamento rápido incrementamos o `batch_size` para um nível que o nosso GPU consiga trabalhar. Vale a pena ressaltar que para acessar às

imagens rotuladas o FASTER-RCNN precisa de arquivos de extensão XML em formato PASCAL VOC, entretanto, a família do EfficientDet utiliza o formato COCO JSON. A conversão de um para o outro é feito com simples linhas de comando ou softwares de rotulagens.

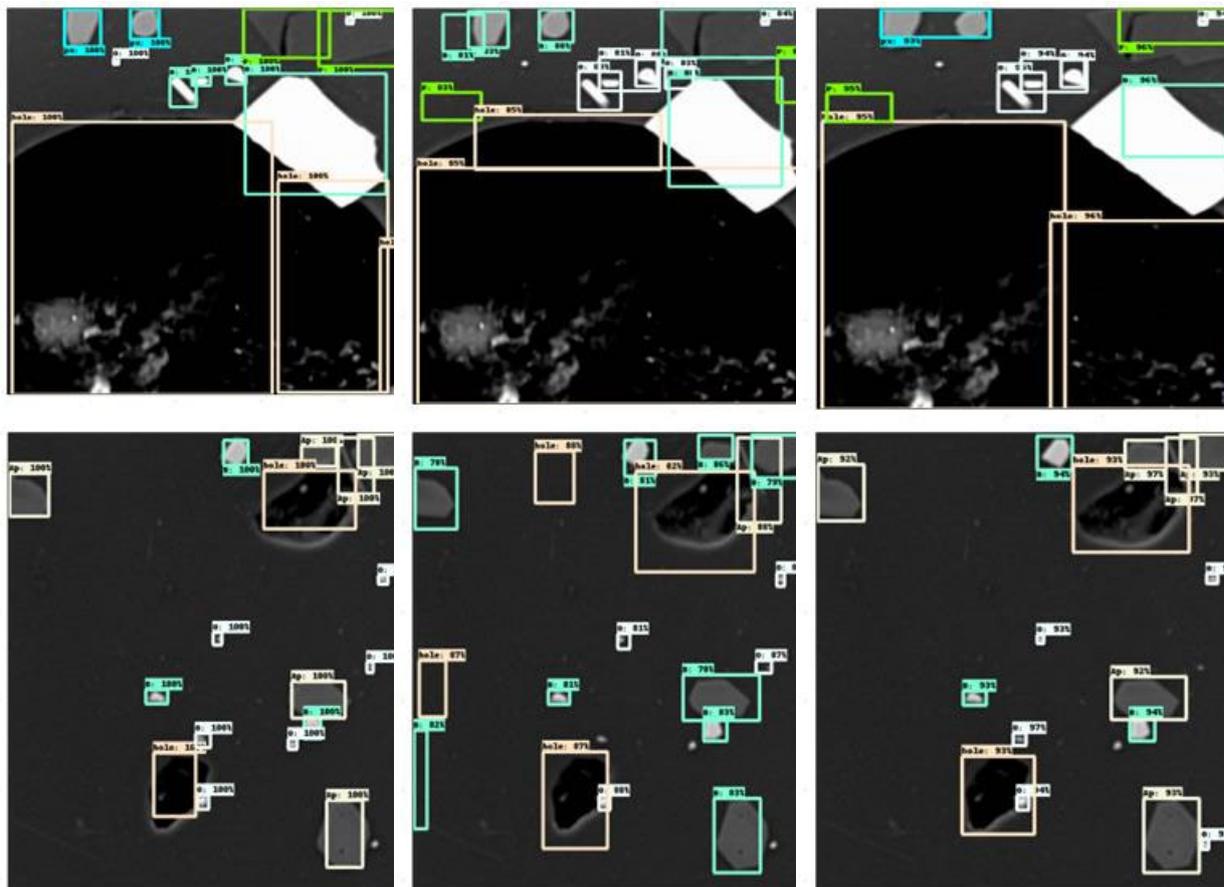


Figura 4. Esquerda: Imagem com rotulagem correta. Centro: imagem de saída do modelo EfficientDet. Direita: imagem de saída do modelo Faster-RCNN.

4. Resultados e Discussão

A partir dos resultados obtidos, de acordo com as Figuras 4 e 5, podemos fazer algumas observações: 1- o modelo Faster R-CNN não detecta fases muito pequenas, tais como os óxidos (caixa delimitante de cor branca) de forma individual mas se ocorrerem com aglomerações são detectáveis. Por outro lado, identificou-se de forma errônea a fase da biotita (observe a caixa delimitante verde que identifica a biotita como plagioclásio (P)). Podem ser observadas também algumas fases que não estão na imagem testada (ver Figura 5-b). 2- Nos resultados obtidos pelo modelo EfficientDet, Figura 5-c, observa-se que muitas das fases foram identificadas de forma errônea, a biotita também foi identificada como plagioclásio, uma parte da fronteira do espaço vazio foi identificado como biotita (B). Houve identificações de pequenos espaços vazios (hole) onde na imagem à esquerda não aparece. Detectou-se também, algumas fases que não estão na imagem testada. Na Figura 4 podem ser observados alguns anfibólios (Ap) que foram identificados como biotita (B).

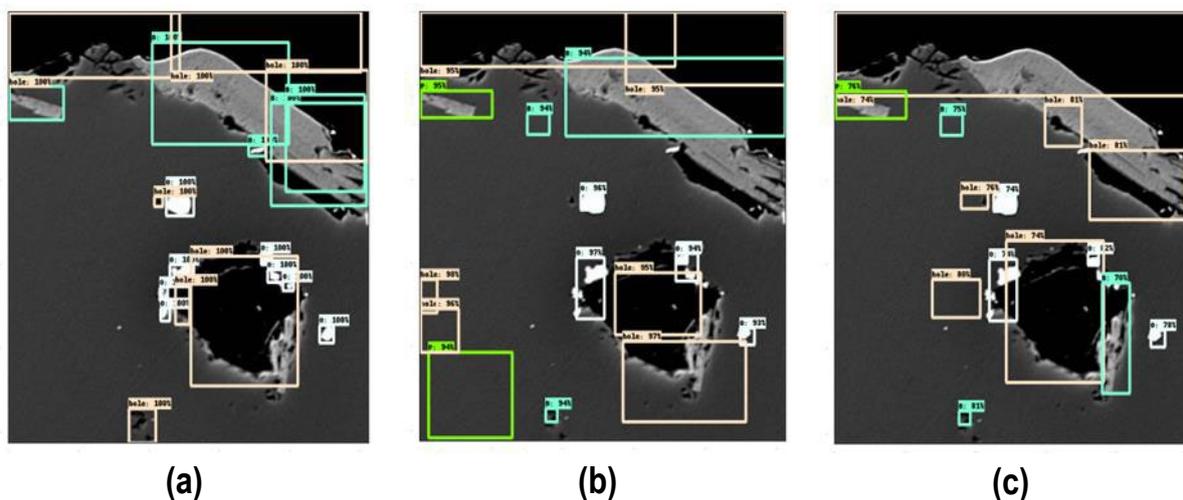


Figura 5. Esquerda: imagem com rótulo correto que contém espaços vazios(caixa delimitante de cor laranja) e biotita (caixa delimitante de cor verde). Centro: imagem obtida pelo modelo Faster-RCNN. Direita: Imagem obtida pelo modelo EfficientDet.

5. Conclusões

Podemos concluir que os modelos de Tensorflow para detecção de fases de minérios funciona razoavelmente bem. É importante apontar que para conseguir todos esses resultados obtidos pelos dois modelos (Efficient e Faster R-CNN) foram necessários pré-classificar manualmente alguns tipos de imagens de maneira proposital para a construção do *dataset*, de fato, foi verificado que imagens com muita quantidade de fase de plagioclásio, fases muito pequenas ou imagens de baixa resolução que eram treinadas com esses modelos retornavam imagens sem ou com poucas detecções erradas. Então, esses tipos de imagens foram descartadas para formar o *dataset* deste experimentos. Vale a pena explorar outros modelos para a detecção dessas fases minerais. Por fim, é importante continuar com esses estudos afim de construir um modelo mais inteligente de detecção de fases de minérios, sobretudo para imagens que possuem fases muito complexas de serem identificadas.

6. Agradecimentos

Agradece-se ao CNPq pelo auxílio financeiro para a realização deste trabalho. Ao Prof. Dr. Otávio Gomes pela parceria, oportunidade, motivação e apoio na elaboração deste trabalho.

7. Referências Bibliográficas

CAI, Z.; LEI, S.; XIAOJUAN, L. Deep Learning Based Granularity Detection Network for Mine Dump Materials, 2022, **Journal Minerals**. Key Laboratory of Metallurgical Equipment and Control Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, China. 2022, v.4, p.2075-163X.

CHEN, X.; MA, H.; WAN, B; XIA, T. Multi-view 3d object detection network for autonomous driving. In INTERNATIONAL CONFERENCE ON PATTERN RECOGNITION, 2017.

CHEN, C.; SEFF, A.; KORNHAUSER, A.; XIAO, J. Deepdriving: Learning affordance for direct perception in autonomous driving. In INTERNATIONAL CONFERENCE ON COMPUTER VISION, 2015.

GIRSHICK, R. Fast R-CNN. In: IEEE international conference on computer vision. **Proceedings of the Computer Science, Environmental Science**. Santiago. 2015. p.1440-1448.

GIRSHICK, R.; DONAHUE, J.; DARREL, T.; MALIK, J. Rich Feature Hierarchies for Accurate Object Detection and Semantic Segmentation. In: COMPUTER VISION AND PATTERN RECOGNITION, Columbus, 2014, p.80-587.

HE, K.; GKIOXARI, G.; DOLLAR, P. GIRSHICK, R. MASK RCNN. **Proceedings of the IEEE international conference on computer vision**. 2017. p. 2961-2969.

IU, Y.; ZHANG, Z.; LIU, X.; LEI, W.; XIA, X. Deep Learning Based Mineral Image Classification Combined With Visual Attention Mechanism. In **IEEE Access**, 2021. v. 9, p.98091-98109.

KOBATAKE, H.; YOSHINAGA, Y. Detection of spicules on mammogram based on skeleton analysis. **IEEE Trans. Med. Imag.**, v.15, nº.3, p. 235-245, 1996.

MATHIAS, M.; BENENSON, R.; VAN GOOL, L. Traffic sign recognition - how far are we from the solution?. **Proceeding of the 2013 INTERNATIONAL JOINT CONFERENCE on NEURAL NETWORKS (IJCNN)**. 2013, p. 1-8.

NEUMANN, L. et al. NightOwls: A Pedestrians at Night Dataset. **Asian Conference on Computer Vision**. v. 11361, Springer, Cham, p. 691-705, 2019.

NGUYEN, N.D.; DO, T.; NGO, T.D.; LE, D.D. An evaluation of deep learning methods for small object detection. **Journal of Electrical and Computer Engineering**. V.2020:1-18. DOI: 10.1155/2020/3189691, 2020.

SUNG K.; POGGIO, T. Example-based learning for view-based human face detection. **IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.**, v. 20, nº. 1, pp. 39-51, 2002.

SUSANTO, E.R.; ANALIA, R.; SUTOPO, P.D.; SOEBAKTI, H. The deep learning development for real-time ball and goal detection of barelang-FC, **INTERNATIONAL ELECTRONICS SYMPOSIUM ON ENGINEERING TECHNOLOGY AND APPLICATIONS (IES-ETA) IEEE**, p.146-151.

TSUNG, Y. et al. Microsoft COCO:Common Objects in Context. In ECCV. Science Computer. 2014. p. 1405.0312.

YANG, Z.; NEVATIA, R. A multi-scale cascade fully convolutional network face detector. In INTERNATIONAL CONFERENCE ON PATTERN RECOGNITION, 2016.

WOJEK, P.; DOLLAR, B. SCHIELE, B. PERONA, P. Pedestrian detection: An evaluation of the state of the art. **IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.**, v. 34, nº. 4, p.743, 2012.

Estudo de diferentes espumantes no tamanho de bolhas e na eficiência do processo de flotação de sulfetos de chumbo e zinco

Study of different frothers on bubble size and on the efficiency of the flotation process of lead and zinc sulphides

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

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

Resumo

A eficiência da flotação depende de um conjunto de variáveis que afetam as propriedades físico-químicas e as condições hidrodinâmicas. Espumantes têm um papel significativo nesse processo, influenciando na distribuição de tamanho de bolha e contribuindo para a estabilização da espuma. Nesse trabalho foram analisadas as recuperações mássicas e metalúrgicas da flotação de um minério contendo sulfetos de chumbo e zinco em uma célula *Magotteaux*. As variáveis escolhidas foram os tipos de espumantes (AeroFroth 65, Flotanol D14 e MIBC) e as concentrações dos reagentes. Um modelo matemático adaptado da equação de Laskowski foi usado no ajuste dos dados experimentais de recuperação mássica e metalúrgica do processo. O espumante AeroFroth 65 apresentou o melhor desempenho para a recuperação de chumbo (81% com um teor de 28%).

Palavras-chave: célula *magotteaux*, recuperação, sistema trifásico, espumante, tamanho de bolha.

Abstract

Flotation efficiency depends on a set of variables that affect the physicochemical properties and the hydrodynamic conditions in a three-phase system. Frothers play a significant role in this process, influencing the bubble size distribution and contributing to foam stabilization. In this work, mass and metallurgical recoveries of the flotation of a sulphide ore containing lead and zinc metals in a *Magotteaux* cell were analyzed. The variables chosen were the types of frothers (AeroFroth 65, Flotanol D14 and MIBC) and the concentrations of the reagents. A mathematical model adapted from the Laskowski equation was used to fit the experimental data for both mass and metallurgical recoveries. AeroFroth 65 showed the best performance for lead recovery (81% with a grade of 28%).

Key words: *magotteaux* cell, recovery, three-phase system, frother, bubble size.

1. Introdução

Ao longo dos anos, o esgotamento progressivo de jazidas minerais, aliado à necessidade de recuperação de minerais complexos de baixo teor têm impulsionado o setor mineral a investir no desenvolvimento de processos eficazes de beneficiamento. O progresso feito pela ciência nos últimos 100 anos, principalmente no que diz respeito ao desenvolvimento de reagentes, fez da flotação uma das técnicas de separação mais competitivas do ponto de vista econômico e uma das mais utilizadas no beneficiamento mineral (FUERSTENAU et al., 2007). Hoje, bilhões de toneladas de minérios são recuperados anualmente e cerca de 95% dos metais produzidos são beneficiados pela flotação (MATIS & ZOUBOULIS, 1995).

A eficiência da flotação depende de um conjunto de fatores químicos e físicos que afetam as propriedades físico-químicas e as condições hidrodinâmicas em um sistema trifásico (sólido-líquido-gás) (TUCKER et al., 1994). Uma das variáveis mais importantes em sistemas de flotação aerados é o tamanho de bolha, devido à sua ação na eficiência de coleta e de transporte de partículas minerais. Os espumantes são tensoativos utilizados no aprimoramento da dispersão de bolhas de ar em máquinas de flotação, além de auxiliarem na estabilização da espuma (BULATOVIC, 2007). Outra importante contribuição é o seu efeito na redução do tamanho de bolha, o qual pode ser entendido pela sua capacidade de retardar a coalescência de bolhas (CHO & LASKOWSKI, 2002).

2. Objetivos

Este estudo tem como propósito analisar os dados experimentais de recuperação mássica e metalúrgica de um mineral sulfetado para diferentes espumantes testados, assim como relacioná-los ao tamanho médio de bolhas dos ensaios de flotação. Além disso, verifica-se a aplicação de um modelo matemático adaptado da equação de Laskowski para descrever o ajuste dos dados experimentais de recuperação por concentração de espumantes.

3. Material e Métodos

2.1. Reagentes

Durante o processo de flotação foram utilizados os reagentes espumantes AeroFroth 65, Flotanol D14 e MIBC, os dois primeiros fornecidos pela Cytec Solvay Group e o último, pela Clariant. Além disso, foram usados metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) e sulfato de zinco (ZnSO_4) como depressores, FloMin C-3330 (um isopropil xantato de sódio) como coletor e uma solução de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) como regulador de pH.

2.2. Amostra mineral

Nos estudos foram empregadas amostras de minério sulfetado provenientes de um depósito em Caçapava do Sul (RS, Brasil). A amostra mineral foi submetida às etapas de homogeneização, quarteamento, britagem e moagem até a obtenção de uma granulometria característica de $P_{80} = 125 \mu\text{m}$. A análise química por fluorescência de raios X (Tabela 1) mostrou que o minério possui como principais metais de interesse o chumbo (Pb) e o zinco (Zn), apresentando teores de 1,3% para ZnO (1,1% de Zn) e 2,2% de PbO (2,0% de Pb).

A análise por difração de raios X evidenciou a presença de galena e esfarelita como minerais portadores de Pb e Zn, respectivamente.

Tabela 1. Teores da amostra de minério sulfetado usada nos ensaios de flotação.

MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ZnO	PbO	S	PPC*
0,47	10,86	66,83	0,22	7,26	1,43	0,58	4,37	1,31	2,16	1,9	2,1

*Perda por calcinação

2.3. Célula de flotação

Os testes de flotação foram desenvolvidos em uma célula mecânica Magotteaux modelo FM001 equipada com uma cuba de 5L. As condições operacionais de rotação mecânica, vazão de entrada de ar e percentual de sólidos foram mantidas em 1000 rpm, 3 L.min⁻¹ e 25%, respectivamente, a concentração do espumante variou de 2 até 50 mg.L⁻¹ (2; 5; 10; 20; 50 mg.L⁻¹) para os três espumantes testados (AeroFroth 65, Flotanol D14 e MIBC). A Tabela 2 apresenta os parâmetros de flotação empregados nos ensaios.

Tabela 2. Parâmetros da flotação de galena (PbS) utilizados nos ensaios.

Reagentes	Na ₂ S ₂ O ₅	ZnSO ₄	C-3330	Espumante
Concentração de solução	10%	10%	0,2%	1%
Dosagem de reagente (g/t)	400	300	7	3 - 67
Tempo de condicionamento (min)	3	3	2	2
pH	8,5	8,5	8,5	8,5

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® para análise e processamento das imagens digitais. A Equação 1 define o diâmetro médio de Sauter ($D_{3,2}$), que foi empregado como cálculo do diâmetro médio das bolhas, onde d_b e n são o diâmetro de bolha e o número de bolhas para classe de tamanho "i", respectivamente. (ALMEIDA et al., 2019).

$$D_{3,2} = \frac{\sum n_i \cdot d_{bi}^3}{\sum n_i \cdot d_{bi}^2} \quad (1)$$

As Equações 2 e 3 representam modelos matemáticos (LASKOWSKI, 2003; BRAGA et al, 2015) de curvas de melhor ajuste aos dados experimentais de diâmetro médio de Sauter ($D_{3,2}$) e de recuperação mássica e metalúrgica (R) em função da concentração de espumante (C_f), respectivamente. O software Statistica, versão 13.1, foi usado para estimar os parâmetros d_L (indicativo do diâmetro da bolha limite), A (fator pré-exponencial), B (constante de decaimento) e RM_L (indicativo da recuperação limite obtida no processo).

$$D_{3,2} = d_L + A \cdot e^{(-B \cdot C_f)} \quad (2)$$

$$R = 100 - [(100 - RM_L) + A \cdot e^{(-B \cdot C_f)}] \quad (3)$$

4. Resultados e Discussão

As figuras abaixo reúnem dados experimentais de recuperação metalúrgica obtidos para os ensaios de flotação Rougher realizados com a amostra de minério sulfetado de estudo, utilizando os espumantes AeroFroth 65, Flotanol D14 e MIBC. A Figura 1 apresenta um perfil de crescimento para a recuperação dos metais chumbo (Pb) e zinco (Zn) em função da concentração dos espumantes estudados, até alcançar um patamar em torno de 10 - 20 mg.L⁻¹ (valores próximos a CCC dos espumantes), onde é observada pouca variação dos dados de recuperação metalúrgica. O AeroFroth 65 se mostrou mais o espumante mais efetivo alcançando um patamar de 81% de recuperação de Pb em 50 mg.L⁻¹ e cerca de 70% de recuperação de Pb com apenas 5 mg.L⁻¹ do espumante. Os patamares finais de recuperação de Pb para o Flotanol D14 e o MIBC ficaram em torno de 70% e 65%, respectivamente. A recuperação de Zn final para todos os espumantes ficou em aproximadamente 40%.

A Figura 2 reúne dados experimentais de recuperação metalúrgica (RM) do metal chumbo em função do seu teor no concentrado de flotação Rougher (RG), para cada um dos espumantes em estudo. Os dados experimentais revelam que o espumante AeroFroth 65 apresentou melhor desempenho na recuperação metalúrgica de chumbo, chegando a recuperar 81% do mineral considerando um teor de 27,6%. Por outro lado, os espumantes Flotanol D14 e MIBC apresentaram desempenhos comparáveis na recuperação de chumbo.

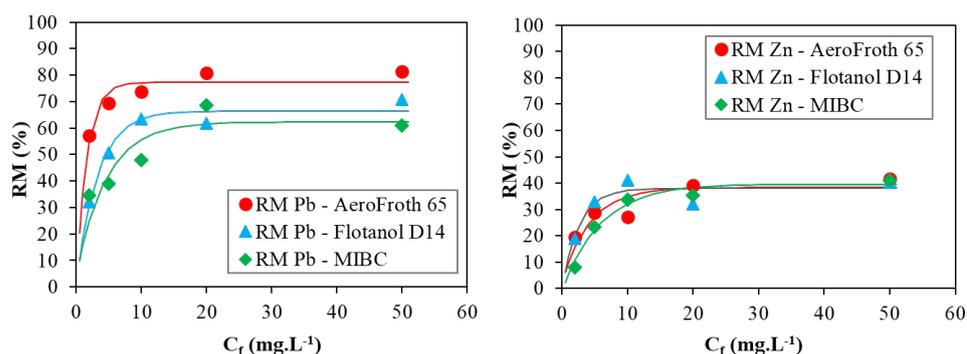


Figura 1. Dados experimentais de recuperação metalúrgica (RM, em %) dos metais chumbo (à esquerda) e zinco (à direita) obtidos para a amostra em função da concentração (Cf, em mg.L⁻¹) de cada espumante.

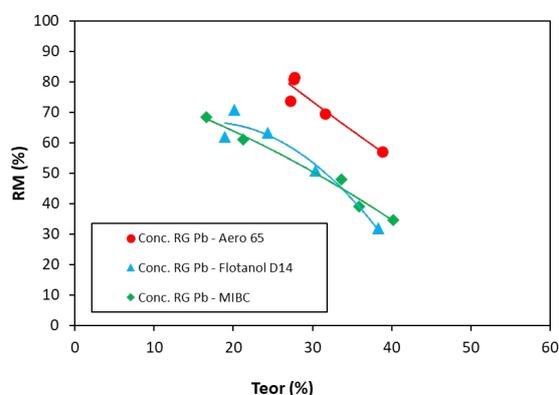


Figura 2. Recuperação metalúrgica (RM, em %) do metal chumbo em função do seu teor no concentrado de flotação Rougher para os espumantes.

A Figura 3 mostra o aumento da recuperação metalúrgica de Pb do processo de flotação junto ao aumento da concentração de espuma e associado à regressão do diâmetro das bolhas até atingir a concentração crítica de coalescência dos espumantes (entre 10 – 20 mg.L-1). A redução do tamanho das bolhas geradas causa o aumento da área interfacial de contato bolha-partícula, e assim, aumentam a probabilidade de colisão das partículas hidrofóbicas, favorecendo a adesão de partículas às bolhas e contribuindo para o aumento da recuperação da flotação (REIS, 2015). Além disso, a diminuição do diâmetro médio das bolhas pode ser explicada pela redução da tensão superficial da solução de espuma, levando a uma minimização da coalescência de bolhas em função da orientação das moléculas do espuma na superfície destas bolhas (interface gás- líquido), em conformidade com diversos trabalhos da literatura (CHO e LASKOWSKI, 2002; COUTO et al., 2009; FINCH e DOBBY, 1990).

Para concentrações de espuma acima da CCC, na faixa de 20 – 50 mg.L-1, o tamanho de bolha e a recuperação metalúrgica de Pb variam de forma pouco significativa, atingindo valores mínimos e máximos iguais a 437 µm, 478 µm e 517 µm e 82%, 71% e 69% para os espumantes AeroFroth 65, Flotanol D14 e MIBC, respectivamente. Para concentrações de espuma abaixo da CCC, em torno de 10 mg.L-1 para o AeroFroth 65 e Flotanol D14 e em torno de 15 mg.L-1 para o MIBC, a recuperação metalúrgica cresce à medida que a concentração de espuma aumenta e o tamanho de bolha diminui. Para valores de concentração acima da CCC de cada espuma, o perfil de recuperação metalúrgica atinge seus valores máximos para tamanhos de bolha mínimos e se estabiliza.

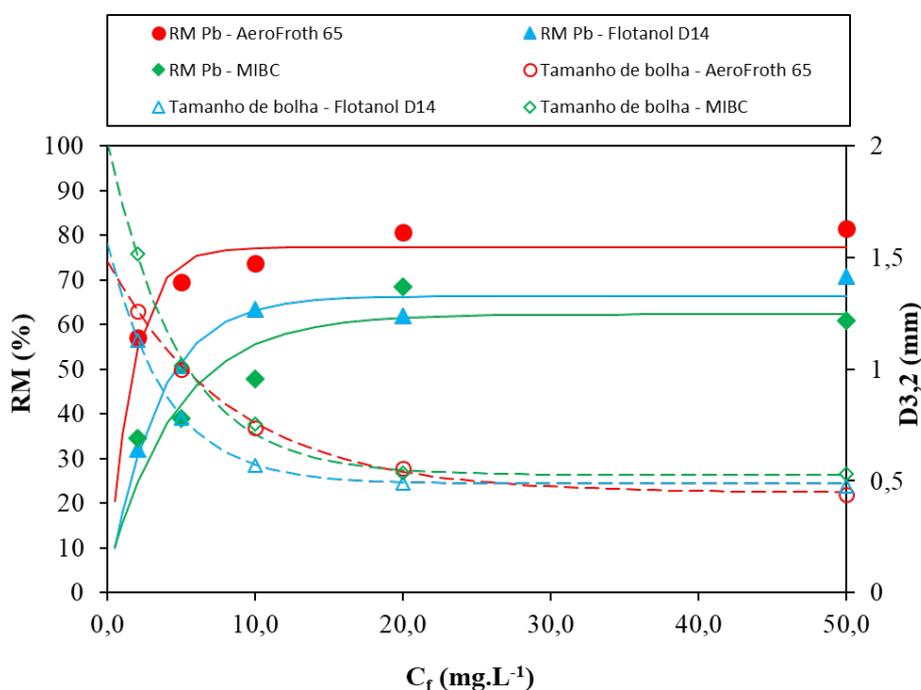


Figura 3. Efeito da concentração dos espumantes AeroFroth 65, Flotanol D14 MIBC no tamanho de bolha e na recuperação metalúrgica do chumbo.

Os modelos matemáticos encontrados nas Equações 2 (chamado de modelo de Laskowski) e 3 (adaptado do primeiro) serviram como poderosas ferramentas estatísticas capazes de descrever o comportamento experimental observado para o tamanho médio de bolha ($D_{3,2}$) em função da concentração de espumante (C_f) e também para a recuperação mássica e metalúrgica (RM) em termos da concentração de espumantes, na faixa de 2 – 50 mg.L⁻¹. Os parâmetros dos modelos obtidos por meio do software Statistica, apresentados nas Tabelas 3 e 4 para cada espumante, foram utilizados com sucesso nos ajustes dos pontos experimentais de recuperação mássica, metalúrgica (Pb e Zn) e diâmetro médio de bolha ($D_{3,2}$) encontrados nos gráficos das Figuras 1, 2 e 3, respectivamente, com grande precisão (fator de correlação R acima de 0,99 para a grande maioria dos casos).

Tabela 3. Parâmetros do modelo de Laskowski (2003) utilizado para os dados de tamanho médio de bolha em função da concentração de espumante.

Espumantes	dL	Parâmetros	
		A	B
AeroFroth 65	0,4465	1,0386	0,12
Flotanol D14	0,4881	1,0774	0,2546
MIBC	0,5258	1,493	0,21

Tabela 4. Parâmetros do modelo adaptado de Laskowski (2003) utilizado para os dados de recuperação mássica e metalúrgica em função da concentração de espumante.

Espumantes	Recuperação	RML	Parâmetros	
			A	B
AeroFroth 65	Mássica	6,2	4,5	0,16
	RM. Pb	77,3	77,4	0,62
	RM. Zn	38,3	36,3	0,24
Flotanol D14	Mássica	6,4	6,0	0,13
	RM. Pb	66,4	65,9	0,306
	RM. Zn	38,0	38,5	0,386
MIBC	Mássica	5,8	5,0	0,07
	RM. Pb	62,3	57,8	0,215
	RM. Zn	39,6	40,7	0,17

5. Conclusões

Neste estudo, foram avaliados dados experimentais de recuperações mássicas e metalúrgicas, assim como um modelo matemático adaptado da equação de Laskowski, para a flotação de uma amostra mineral com os espumantes AeroFroth 65, Flotanol D14 e MIBC. Os resultados mostraram que a recuperação mássica da amostra mineral foi crescente com o aumento da concentração dos espumantes AeroFroth 65, Flotanol D14 e MIBC; assim como a recuperação metalúrgica dos minerais sulfetados de chumbo (PbS) e zinco (ZnS) até que se alcançasse um patamar em torno de 10 - 20 mg.L⁻¹ (valores próximos a CCC), onde foi observada pouca

variação desses dados. Observou-se também que o espumante AeroFroth 65 apresentou melhor desempenho na recuperação metalúrgica de chumbo, chegando a recuperar 81% do mineral considerando um teor de 27,6%.

Além disso, foi possível concluir que para concentrações de espumante abaixo da Concentração Crítica de Coalescência (CCC), o tamanho de bolha diminui acentuadamente com o aumento na concentração de espumante, enquanto que as recuperações mássica e metalúrgica de chumbo e de zinco tendem a aumentar, atingindo os valores limites de 6,1%, 6,5%, 5,6% (Recuperação mássica), 82%, 71%, 61% (Recuperação metalúrgica de chumbo) e 41% (Recuperação metalúrgica de zinco) para os espumantes AeroFroth 65, Flotanol D14 e MIBC em 50 mg.L⁻¹. Para concentrações de espumante acima da CCC, na faixa de 20-50 mg.L⁻¹, o tamanho de bolha variou de forma pouco significativa, atingindo valores mínimos iguais a 437 µm, 478 µm e 517 µm para os espumantes AeroFroth 65, Flotanol D14 e MIBC. Assim, pode-se dizer que presença de bolhas de menor tamanho leva a um melhor desempenho no processo de flotação, tanto na recuperação mássica quanto metalúrgica (dos metais chumbo e zinco) e para tanto, é fundamental a presença de espumantes acima de determinada concentração (CCC) (entre 10 - 15 mg.L⁻¹ para os espumantes estudados em sistema trifásico).

6. Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq pelo financiamento das bolsas de estudo e ao CETEM/MCTIC pelo estágio do Pedro e pela infraestrutura.

7. Referências Bibliográficas

ALMEIDA, R.N.; ALVES, J.L.S.; BARRETO, E.G.C.; COUTO, H.J.B. Avaliação do tamanho de bolha em sistema trifásico de uma célula de flotação Magotteaux. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Proceedings do XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa; 2019, Nov. 04-08; Belo Horizonte, Brasil.

BRAGA, A.S.; SOUZA, P.T.C.; MATAI, P.; LEAL, F.L.S. Concentração micelar crítica e concentração crítica de coalescência de reagentes de flotação. *Holos* 2015; 7;140-7.

BULATOVIC, S.M. Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: Volume 1: flotation of sulfide ores. 1a ed. Amsterdam: Elsevier; 2007.

CHO, Y.; LASKOWSKI, J.S. Effect of flotation frothers on bubble size and foam stability. *International Journal of Mineral Processing* 2002; 64(2-3);69-80.

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; 330-5.

FINCH, J.A.; DOBBY, G.S. Column flotation. 1a ed. New York: Pergamon Press; 1990.

FUERSTENAU, M.C.; JAMESON, G.J.; YOON, R. editores. Froth flotation: a century of innovation. Colorado: SME; 2007.

LASKOWSKI, J.S. Fundamental properties of flotation frothers. In: Lorenzen L., Bradshaw D. J. Proceedings 22nd Int. Mineral Processing Congress; 2003; Cape Town, África do Sul. p. 788-97.

MATIS, K.A.; ZOUBOULIS, A.I. Flotation Science and Engineering. 1a ed. New York: Marcel Dekker, Inc.; 1995. Chapter 1, An overview of the process, p. 1-44.

REIS, A.S. Estudo da geração de bolhas de diversos tamanhos em coluna de flotação. [Tese de Mestrado]. Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia; 2015.

TUCKER, J.P.; DEGLON, D.A.; FRANZIDIS, J.P.; HARRIS, M.C.; O'CONNOR, C.T. An evaluation of a direct method of bubble size distribution measurement in a laboratory batch flotation cell. Minerals Engineering 1994; 7(5-6);667-80.

Proposta metodológica para avaliação do desempenho de impermeabilizantes aplicados em rochas ornamentais

Methodological proposal for evaluating the performance of waterproofing agents applied to dimension stones

Phillipe Fernandes de Almeida

Bolsista PCI, Tecnólogo em Rochas Ornamentais, D.Sc.

Leonardo Luiz Lyrio da Silveira

Supervisor, Geólogo, D. Sc.

Resumo

O tratamento químico das superfícies das rochas por meio das técnicas de impermeabilização de suas superfícies é de fundamental importância para preservação da estética dos materiais, principalmente no tratamento de materiais de alto valor agregado, voltado para a exportação. Pela variedade de rochas beneficiadas no Brasil, essas técnicas de proteção devem ser particularizadas para cada tipo de rocha, que se comportam de formas distintas em função de seus parâmetros físicos. Neste sentido, o presente estudo envolve a realização de testes de validação de diferentes tipos impermeabilizantes usados pelo setor de rochas ornamentais. Os resultados sugerem que, dependendo do tipo de acabamento que a rocha foi submetida, os produtos podem apresentar eficiências distintas e que existe uma quantidade ótima de produtos aplicados em sua superfície para a promoção de uma proteção mais eficiente.

Palavras-chave: impermeabilizantes; rochas ornamentais, ângulo de contato, espectrofotometria.

Abstract

The chemical treatment of rock surfaces by means of waterproofing techniques is of fundamental importance for preserving the aesthetics of materials, especially in the treatment of high-value-added materials, aimed at export. Due to the variety of rocks processed in Brazil, these protection techniques must be individualized for each type of rock, which behaves in different ways depending on its physical parameters. In this sense, the present study involves carrying out validation tests of different types of waterproofing used by the dimension stone sector. The results suggest that, depending on the type of finish to which the rock was submitted, the products may present different efficiencies and that there is an optimal amount of products applied to its surface to promote more efficient protection.

Key words: waterproofing, dimension stones, contact angle, spectrophotometry.

1. Introdução

O principal motor de aquecimento econômico do setor de rochas ornamentais é a exportação de materiais de alto valor agregado, composto principalmente pelas rochas denominadas exóticas (quartzitos e pegmatitos). Em função importância deste grupo de materiais, o setor vem adotando novas técnicas de tratamento na etapa final de acabamento das chapas, principalmente com a aplicação de produtos químicos que visam realçar e preservar sua estética natural. Para proteção do seu padrão natural, são aplicados impermeabilizantes superficiais para prevenção da penetração de líquidos em seu substrato com potencial de manchamento. Essa proteção deve ser promovida desde a etapa de recorte das placas em dimensões de uso, bem como no ambiente instalado.

Devido à diversidade de rochas comercializadas pelo setor, ainda é evidente a falta de compreensão da influência da composição física dos materiais tratados para a escolha dos produtos mais eficientes. Soma-se a isto a influência do tipo de acabamento realizado nas chapas que recebem os produtos impermeabilizantes. Diante disto, o Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, em seu Núcleo Regional do Espírito Santo (NRES) vem desenvolvendo pesquisas que investigam a eficiência dos impermeabilizantes de rochas por meio de testes laboratoriais, que avaliam a resistência da proteção dos impermeabilizantes à penetração de líquidos com potencial de manchamento na rocha (ALMEIDA et al., 2021, SANNT,ANA & ALMEIDA, 2022; MATEUS & SILVEIRA, 2022; ALMEIDA et al, 2022). Os resultados obtidos em tais estudos comprovam que existe uma relação direta entre o tipo de rocha, o acabamento realizado em cada chapa e a efetividade do impermeabilizante, de acordo com o volume aplicado em sua superfície.

Uma das maneiras de se medir o grau de impermeabilização de um sólido é por meio dos parâmetros de repelência e molhabilidade de um líquido sobre uma superfície, que podem ser obtidos pela medição do ângulo de contato estático, formado por uma gota no limite trifásico, entre um líquido, um gás e um sólido. Quanto menor for o ângulo de contato, maior é a interação entre as superfícies e maior é a molhabilidade (PRAKASH et al., 2017). Ângulos próximos a 0° indicam que o líquido molha a superfície espontaneamente, enquanto que ângulos próximos de 180° indicam não molhabilidade (DE GENNES et al., 1985; BARTHLOTT & NEINHUIS, 1997). Quando a superfície de um sólido apresenta energia maior que a energia do líquido, o líquido sofre espalhamento e molha a superfície. Neste caso, o ângulo de contato entre o líquido e essa superfície será muito menor que 90°. Quando a energia da superfície é menor, as moléculas do líquido permanecem coalescidas e buscam uma conformação espacial que ofereça maior estabilidade termodinâmica. Assim, o líquido busca menor contato com a superfície, tomando então o formato próximo de uma esfera e apresentando assim ângulo de contato maior que 90° (ERBIL, 2014).

Dando continuidade aos estudos realizados pelo NRES, o presente trabalho apresenta uma proposta metodológica para avaliação da efetividade de impermeabilizantes, que foi adotada em uma prestação de serviço realizado pelo CETEM para uma empresa privada. Essa metodologia teve como intuito avaliar a eficiência de diferentes impermeabilizantes, para a escolha daquele com a melhor proteção superficial das rochas selecionadas para a prestação de serviço. Para isto, foram considerados alguns parâmetros como a

quantidade aplicada por área e o desempenho destes nos tipos de acabamentos industriais realizados na etapa de beneficiamento secundário (polimento).

Por se tratar de testes expeditos, a metodologia aqui aplicada pode ser utilizada de forma satisfatória no cotidiano das empresas de rochas ornamentais, para avaliação da eficiência de impermeabilizantes aplicados na etapa de beneficiamento secundário.

2. Objetivos

Avaliar o desempenho de impermeabilizantes industriais aplicados em rochas ornamentais, para avaliação da eficiência de proteção nos diferentes acabamentos superficiais feitos na indústria, por meio de medidas de cor e pela repelência superficial avaliada pelo ângulo de contato estático.

3. Material e Métodos

Para realização dos ensaios foi selecionada uma rocha classificada petrograficamente como sericita quartzito, com percentual de absorção d'água de 0,16%. Os corpos de prova testados foram preparados a partir de chapas com o acabamento polido e o levigado, com dimensões de 200 x 200 mm e espessuras comerciais variando de 20 a 30 mm. A preparação das amostras seguiram as etapas de lavagem, secagem em estufa à 50° C por 1 hora e aplicação dos produtos com a temperatura superficial de 30 °C. Foram utilizados quatro produtos comerciais nos testes, classificados aqui como A, B, C e D, na quantia nominal sugerida por cada fabricante e uma quantidade reduzida (50%). Para a avaliação da eficiência dos impermeabilizantes foram os ensaios de determinação do ângulo de contato estático – (BS EN 15802:2009) e ensaios de resistência ao manchamento (NBR13818:1997, adaptada).

Os agentes manchantes utilizados nos ensaios de resistência ao manchamento foram: vinho tinto, refrigerante de cola, suco de limão e óleo de soja, nos tempos de 6, 24, 48 e 72 horas. O manchamento foi avaliado por medidas de cor pelo equipamento espectrofotômetro Gardner BYK Spectro Guide, com a adoção do sistema de cor CIElab. Em cada área analisada foram tomadas cinco medidas, antes e após os ensaios, e o resultado final da alteração cromática foi determinado na média geral dos tempos. A diferença cromática das amostras, avaliada pela mudança total de cor (ΔE), medida antes e após os ensaios de manchamento nas áreas analisadas, foi obtida pela equação (1).

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2} \quad (1)$$

Onde: $\Delta a = a_{\text{final}} - a_{\text{inicial}}$, $\Delta b = b_{\text{final}} - b_{\text{inicial}}$, $\Delta L = L_{\text{final}} - L_{\text{inicial}}$

As medidas do ângulo de contato estático foram realizadas com o uso de uma câmera CANON T3 e o *Software EOS Utility* para a captação de imagens. As gotas foram aplicadas nas superfícies das amostras com o uso de uma micropipeta com gotas de 60 μm . O ângulo de contato (θ) foi obtido com o auxílio do *software ImageJ*, pela média de 15 medidas em cada corpo de prova.

Os dois ensaios realizados são demonstrados na Figura 1.

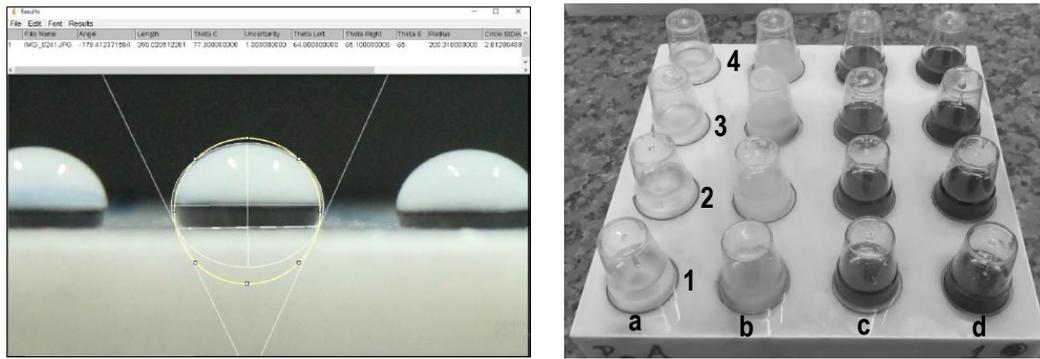


Figura 1. Medição do ângulo de contato estático (à esquerda) e ensaios de resistência ao manchamento (à direita). Legenda: (a) óleo de soja, (b) limão, (c) refrigerante de cola, (c) vinho tinto, (1) 72 horas, (2) 48 horas, (3) 24 horas e (4) 6 horas.

4. Resultados e Discussão

Na Figura 02 são apresentados os resultados finais de alteração cromática total (ΔE) de todas as amostras nos ensaios de resistência ao manchamento, expressos pela média final de todos os tempos utilizados, nas amostras rochas com acabamento polido e levigado, com 100 e 50 % da quantidade de produtos recomendados pelos fabricantes dos impermeabilizantes.

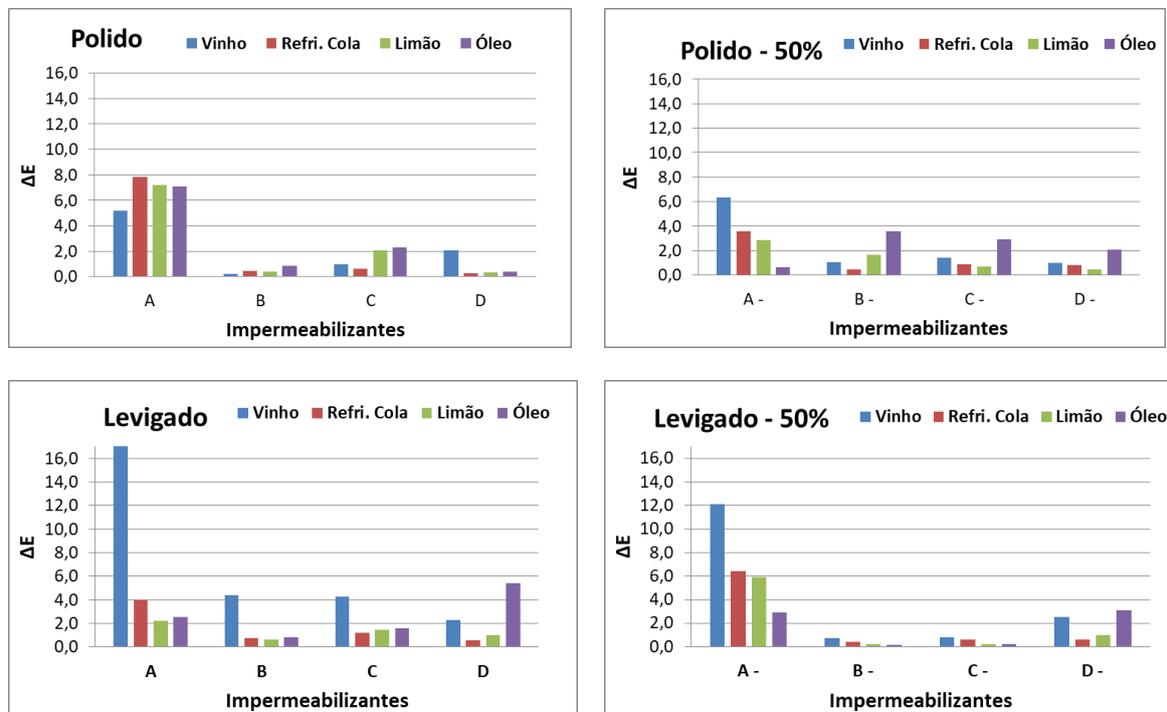


Figura 2. Alteração cromática média dos tempos utilizados pelos ensaios de manchamento em cada acabamento e quantidade aplicada por m².

Em linhas gerais, os melhores resultados de proteção superficial foram obtidos com o uso de distintas quantidades de produtos por m², para os dois acabamentos avaliados. Cabe ressaltar que os agentes manchantes resultaram em uma alteração cromática distinta em cada amostra avaliada e, o impermeabilizante com os melhores resultados de proteção é o que promove a menor alteração de cor para todos os agentes aplicados nas amostras.

Nota-se que para o acabamento polido a menor variação cromática total foi resultado da utilização da aplicação de 100%, o que não ocorreu nos ensaios realizados com as amostras levigadas, em que os melhores resultados ocorreram com a aplicação de 50 % de impermeabilizantes. Nos dois acabamentos, o produto com melhor desempenho, de acordo com a quantidade mais eficiente, foi o produto B. Para a amostra com acabamento levigado e com 50% de produto aplicado, o impermeabilizante C também apresentou bons resultados. Avaliando todas as amostras ensaiadas, o impermeabilizante A foi o que apresentou os resultados inferiores.

Na Figura 03 são apresentados os resultados finais das medidas do ângulo de contato para os dois tipos de acabamentos avaliados, com 100 e 50 % (-) da quantidade de produtos recomendados pelos fabricantes dos impermeabilizantes.

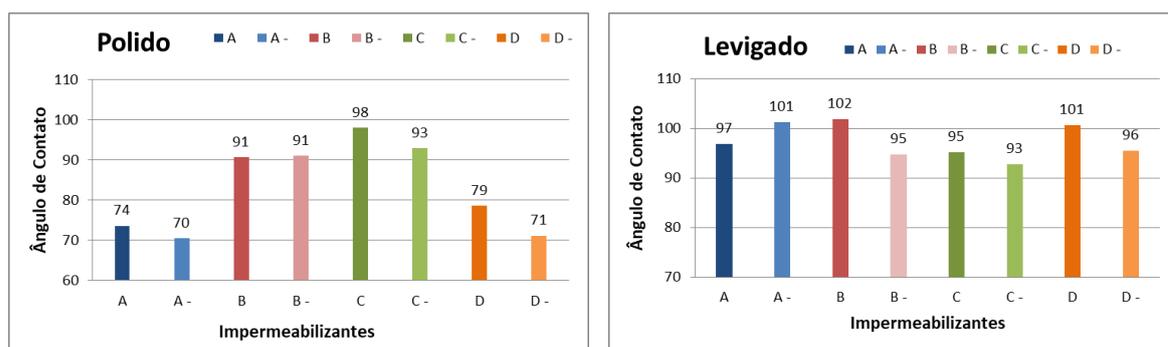


Figura 3. Avaliação da repelência superficial das amostras polidas e levigadas, com a aplicação dos impermeabilizantes na quantidade nominal indicada pelos fabricantes de 100 % e com 50% dos produtos (-).

Avaliando os gráficos apresentados, nota-se claramente que os maiores ângulos de contato foram obtidos nos ensaios com o acabamento levigado, indicando que para o quartzo avaliado, os impermeabilizantes promovem uma repelência mais eficiente. Ressalta-se também, que os maiores ângulos de contato foram obtidos neste acabamento, com o uso do impermeabilizante B (101 graus) com 100 % da quantidade aplicada, segundo dos impermeabilizantes A (101 graus) com 50 % (A-) e no D (101 graus) com 100 %.

No acabamento polido os maiores ângulos de repelência foram obtidos com a aplicação das quantidades sugeridas pelos fabricantes, destacando-se os produtos C e B, com 98 e 93 graus respectivamente. Mesmo com a utilização de 50% dos dois produtos citados (B - e C -), os ângulos de contato foram superiores a 90 graus, definidos pela literatura com bons parâmetros de repelência. Neste acabamento, os impermeabilizantes A e D não apresentaram bons resultados, sendo inferiores a 90 graus.

5. Conclusões

A condução dos ensaios mostrou que, como já esperado, que os impermeabilizantes promovem uma proteção distinta de acordo com as características físicas das rochas, sejam as intrínsecas do seu ambiente geológico de formação, ou o tipo de acabamento realizado em suas superfícies. Ainda, a variedade de rochas processadas atualmente no setor faz com que o conhecimento da influência de qualquer solicitação imposta às rochas deve ser particularizado para cada tipo de material beneficiado pelas empresas.

Os resultados obtidos com a aplicação da metodologia proposta foram promissores, visto que, dependendo dos tipos de superfícies analisadas, um mesmo produto pode apresentar eficiências distintas, podendo ser validado ou descartado de acordo com a proteção promovida.

É de fundamental importância que o setor possa adotar algumas práticas de testes cotidianos para definir quais os parâmetros devem ser considerados para a preservação da estética das rochas, evitando prejuízos econômicos e descredibilidade de seus materiais, causados por uma má aplicação das técnicas de proteção das rochas.

Considerando a avaliação do manchamento apresentada, a forma de medição da alteração cromática pela espectrofotometria pode ser um impeditivo, visto que o equipamento usado tem um alto custo em sua aquisição. Porém, a mesma avaliação pode ser feita de forma visual, realizado por registros de imagens das amostras antes e após os ensaios.

6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida (processo 301905/2021-5).

7. Referências Bibliográficas

ALMEIDA, P.F.; GONÇALVES, P.S.; MATEUS, G.T.; SILVEIRA, L.L. **Avaliação do desempenho de impermeabilizantes em rochas ornamentais quartzíticas** XXIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Armação dos Búzios - RJ. 8p. 2022.

ALMEIDA, P.F; VIDAL, F.W.H; SILVEIRA, L.L **Avaliação da eficiência do tratamento de impermeabilização de rochas quartzíticas: um estudo de caso**. In: X Jornada do Programa de Capacitação Institucional, CETEM-MCTI, Rio de Janeiro, Brasil, 7p., 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13818/1997**: Placas Cerâmicas para Revestimento. Especificação e Método de ensaio - Determinação da Resistência ao Manchamento-Anexo G. 1997.

BARTHLOTT, W.; NEINHUIS, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. **Planta**, v. 202, n. 1, p. 1-8. 1997.

BRITISH STANDARD DBS. **EN 15802**: Conservation of cultural property — Test methods — Determination of static contact angle. 2009.

DE GENNES, P.G. Wetting: Statics and dynamics. **Reviews of Modern Physics** **1985**, v. 57, n. 3, p. 827-863.

ERBIL, H.Y. The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review 2014. **Surface Science Reports**, v. 69, n. 4, p. 325–365.

MATEUS, G.T.; SILVEIRA, L.L.L. **Utilização da espectrofotometria para determinação da efetividade de impermeabilizantes industriais de rochas ornamentais**. XXX JIC & VI JIDTI, 2022, Rio de Janeiro. Jornada de Iniciação Científica. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2022.

PRAKASH, C.G. J.; RAJ, C.C.; PRASANTH, R. Fabrication of zero contact angle ultra-super hydrophilic surfaces. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 496, p. 300-310, 2017.

SANT'ANNA, P.G.; ALMEIDA, P.F. **Avaliação da efetividade de impermeabilizantes de rochas ornamentais por meio de ensaios de capilaridade e do ângulo de contato estático**. XXX JIC & VI JIDTI, 2022, Rio de Janeiro. Jornada de Iniciação Científica. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2022

Mineração industrial e dinâmica econômica em Brumadinho/MG

Mining industry and economic dynamics in Brumadinho/MG

Raphael Villela Almeida

Bolsista PCI, D.Sc. em População, Território e Estatísticas Públicas (ENCE/IBGE),
Bacharel em Geografia (UFRJ)

Zuleica Castilhos

Supervisora, D. Sc. Geociências (Geoquímica) (UFF),
Graduada em Bioquímica (UFPR)

Resumo

O desastre socioambiental ocorrido em Brumadinho/MG decorrente do rompimento da Barragem B1, a qual continha rejeitos da mineração de ferro, é superlativo em múltiplos aspectos. Para além do elevado número de vidas humanas perdidas, dos danos causados ao ecossistema, dos riscos à saúde da população que vive na bacia do rio Paraopeba, dos prejuízos materiais e econômicos, entre tantos outros, o choque provocado por este desastre impulsiona debates importantes, entre os quais selecionamos duas das questões mais proeminentes. A primeira diz respeito à relação da mineração com o dinamismo econômico local, enquanto a segunda, derivada da primeira, sobre a capacidade do poder público local em promover a diversificação da economia. Deste modo, o presente trabalho, ainda em fase inicial, tem como objetivo realizar uma análise exploratória das informações estatísticas relativas à dinâmica da economia mineral e do PIB de Brumadinho antes e após o desastre. Os resultados obtidos confirmam ser forte o vínculo do PIB municipal com a mineração, mas também a sua resiliência frente ao choque provocado pelo desastre em 2019.

Palavras-chave: Brumadinho; rompimento de barragem; desastre socioambiental; mineração de ferro; PIB.

Abstract

The socio-environmental disaster in Brumadinho/MG, Brazil, derived from the Dam B1 failure, which contained tailings from iron mining, is superlative in multiple aspects. Besides the high number in human lives casualties, the damages caused to the ecosystem, the potential risks to the population's health living in the Paraopeba river basin, the material and economic damages, etc., the shock caused by this disaster highlights some important debates, from which we selected two of the most relevant. The first is related to the local economy dependency from the industrial mining activity. While the second, addresses the capacity of the local government to promote economic diversification. This work, still in its initial phase, aims to conduct an exploratory analysis of statistical information related to the dynamics of the mineral economy and the GDP of Brumadinho before and after the socio-environmental disaster. The results confirm the strong link between Brumadinho's GDP and mining activity, but also the resilience of the local economy after the shock caused by the disaster in 2019.

Key words: Brumadinho; dam failure; socio-environmental disaster; Iron mining industry; GDP.

1. Introdução

O desastre socioambiental¹ em Brumadinho/MG, decorrente do rompimento da Barragem B1 da Mina Córrego do Feijão, inserida no Complexo Paraopeba II da Vale S.A., em 25 janeiro de 2019, é um evento superlativo independentemente do aspecto privilegiado ao descrevê-lo (e.g., ecológico, social, técnico, econômico etc.). Sob a perspectiva dos desastres socioambientais ocorridos no Brasil no século XXI, este é considerado o segundo maior, atrás apenas do ocorrido em Mariana/MG, em 05 de novembro de 2015, também decorrente de rompimento de barragem de rejeitos da mineração de ferro, a Barragem do Fundão da Samarco Mineração S.A. (*joint-venture* entre as mineradoras Vale S.A. e BHP Billiton). O desastre de Brumadinho, todavia, foi mais letal em termos de vidas humanas perdidas do que o de Mariana/MG (272 contra 19 mortos, respectivamente)², as quais em sua grande maioria era composta por funcionários da Vale S.A. ou de empresas terceirizadas, o que o coloca entre os maiores acidentes trabalhistas da história do país.

A Barragem B1, construída em 1976 e desativada desde 2016, possuía 86 m de altura, após passar por 10 alteamentos, e armazenava 11,7 milhões de m³ de rejeitos da mineração (SANTOS et al., 2021). O método construtivo empregado era por alteamento a montante, considerado o mais barato e o menos seguro, mas também o mais fácil de obter o licenciamento ambiental³ (ROTTA et al., 2020). O rompimento da B1 resultou no lançamento deste *material tecnogênico no ambiente, com graves riscos à saúde humana e ao equilíbrio ecológico* (OLIVEIRA et al., 2021), ainda em grande parte desconhecidos, em fase de investigação de abrangência e de efeitos. Este material continha elevadas concentrações de Ferro (Fe), Alumínio (Al), Manganês (Mn) e Titânio (Ti), mas também de metais tóxicos, como Urânio (U), Cádmiio (Cd), Chumbo (Pb), Arsênio (As), Estanho (Sn) e Mercúrio (Hg), entre outros elementos (VERGILIO et al., 2020).

Com o seu rompimento, a energia potencial gravitacional contida pelo barramento se converteu em energia cinética (OLIVEIRA et al., 2021). Conseqüentemente, os 11,7 milhões de m³ de rejeitos da mineração se transformaram numa grande “avalanche de lama”, com 10 m de altura e grande capacidade de destruição até alcançar o leito do rio Paraopeba, um dos principais tributários do rio São Francisco, após se deslocar por um percurso de 10 km a jusante do barramento. A área coberta por este material tecnogênico alcançou 3,1 km² (ROTTA et al., 2020), o que equivale a área do bairro de Ipanema, situado na zona Sul da cidade do Rio de Janeiro. Além dos prejuízos econômicos, materiais e ao ecossistema, este desastre resultou na perda de 272

¹ Aqui utilizamos a palavra “desastre” em seu sentido sociológico. Nesta perspectiva, os desastres, assim como os “riscos”, resultam da ação humana, sendo, pois, socialmente construídos. O que nos permite escapar do fatalismo que culpabiliza a natureza ou a tecnologia (i.e., falha/falta de perícia técnica) para uma perspectiva centrada na responsabilidade, isto é, resultante da ação, resposta e dos efeitos da ação humana no ambiente (MARQUES, 2014).

² A maioria dos trabalhadores mortos estava no refeitório no horário de almoço, o que expôs a negligência dos profissionais responsáveis com a decisão de manter esta instalação abaixo da Barragem, desconsiderando-se o risco de um rompimento.

³ Entre as principais vantagens do método a montante estão o baixo custo e a maior velocidade de alteamento. No entanto, este método se notabiliza pela menor segurança, uma vez que há maior risco de instabilidade da estrutura e de liquefação dos rejeitos (SOARES, 2010).

vidas humanas⁴, entre trabalhadores próprios da Vale S.A. (131 pessoas), funcionários terceirizados e moradores da comunidade do Córrego do Feijão (139 pessoas) (FELIPPE et al., 2021; OLIVEIRA et al., 2021).

Após o desastre socioambiental em Brumadinho, o segundo envolvendo o rompimento de barragens de rejeitos da mineração em Minas Gerais em menos de quatro anos, a mineração recebeu duras críticas. Para além dos possíveis riscos e dos potenciais impactos ao ambiente e à saúde/vida humana do rompimento de barragens de rejeitos da mineração, ou, ainda, daqueles derivados das atividades inseridas na cadeia produtiva do setor, os trabalhos mais recentes têm amplificado às críticas sobre a dependência econômica dos municípios mineradores em relação às atividades de extração mineral. E por conseguinte, sobre a importância da diversificação econômica.

Deste modo, se tornou cada vez mais disseminado o termo “mínero-dependência” para descrever o contexto de forte participação da indústria extrativa mineral na economia destes municípios, seja na composição do Produto Interno Bruto (PIB), seja na geração de receitas (e.g., arrecadação de impostos e no recolhimento da Compensação Financeira pela Extração Mineral – CFEM), ou na geração de postos de trabalho formais, por exemplo. De modo geral, os trabalhos que aderem a esta perspectiva crítica ressaltam que a dependência em relação à mineração tende a favorecer os interesses das empresas mineradoras em detrimento de políticas públicas que visam promover o bem-estar da população local, mas também a diversificação da economia nestes municípios mineradores. Consequentemente, a economia local se torna vulnerável a qualquer interrupção da produção mineral (COELHO et al., 2021; QUINTÃO et al., 2022; SANTOS; MILANEZ, 2017).

O presente trabalho, inserido no Projeto de Pesquisa “Avaliação Ecológica de Riscos Ambiental e à Saúde Humana em Territórios com Barragens de Mineração”, iniciado em junho do corrente ano e ainda em fase inicial, tem como motivação duas questões fundamentais. A primeira diz respeito sobre como evoluiu a relação da mineração com a dinâmica econômica local. Enquanto a segunda, sobre qual foi o efeito do desastre socioambiental decorrente do rompimento da Barragem B1 sobre a economia de Brumadinho. Afinal, demonstraria a economia local alguma resiliência frente ao forte choque provocado pelo desastre?

2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho consiste em realizar uma análise exploratória das informações estatísticas relativas à dinâmica da economia mineral e do Produto Interno Bruto de Brumadinho antes e após o desastre socioambiental decorrente do rompimento da Barragem B1. Para alcançar o objetivo proposto, dois objetivos específicos foram estabelecidos: (a) analisar a trajetória do PIB de Brumadinho, sua distribuição setorial e a sua relevância no contexto regional, isto é, entre os municípios inseridos na bacia do rio Paraopeba e no estado de Minas Gerais; (b) analisar a trajetória do valor da produção mineral e da arrecadação de CFEM em Brumadinho e como evoluiu a sua participação no contexto regional, ou seja, entre os demais municípios da bacia do Paraopeba e em MG.

⁴ Entre as 272 vidas perdidas, 266 corpos foram encontrados e identificados, 4 delas ainda não foram encontradas e são consideradas desaparecidas, sendo que 2 das mulheres fatalmente vitimadas estavam grávidas.

3. Material e Métodos

As principais fontes de informações utilizadas foram as estatísticas contidas na publicação do “Produto Interno Bruto dos Municípios 2019”, realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE)⁵, e as informações disponibilizadas pela Agência Nacional de Mineração (ANM) relativas ao valor da produção mineral e à arrecadação da CFEM por municípios⁶. Em relação ao cálculo do PIB real de Brumadinho foi utilizado como deflator o Índice de Preços ao Consumidor Amplo (IPCA)⁷, cujo ano base adotado para a série foi o de 2019. Trabalhamos com duas séries temporais, uma para o PIB, a qual compreende os anos de 2002 a 2019 (último com informação disponível), e outra para as estatísticas de produção mineral e de arrecadação da CFEM e que compreende os anos de 2004 a 2021. Em relação aos municípios inseridos na bacia do rio Paraopeba, foram considerados todos os municípios que integram o Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio Paraopeba (Decreto nº 40.398 de 28/05/1999), o que corresponde a 48 no total, incluindo Brumadinho⁸.

4. Resultados e Discussão

A Figura 1 (a) contém os dados relativos à trajetória do PIB nominal (a preços correntes) e real (deflacionado pelo IPCA para o ano base de 2019) de Brumadinho entre os anos de 2002 e 2019. Nele é possível verificar que o período de *boom* da *commodities*, o qual compreende *grasso modo* os anos de 2002 e 2013, é de franco crescimento do PIB (R\$ 4,1 bilhões; crescimento real acumulado de 626,7% em relação a 2002). Já o período que compreende os anos de 2013 a 2016, se caracteriza pela inflexão desta trajetória e pela queda acentuada do PIB (-56,5%). Entre 2016 e 2018, todavia, o PIB de Brumadinho apresenta uma nova inflexão e segue trajetória de crescimento (+49,7%), a qual foi interrompida pelo desastre em 2019 (-6,7% em relação a 2018).

A Figura 1 (b) contém a trajetória da participação do PIB de Brumadinho entre os municípios inseridos na bacia do Paraopeba e no estado de Minas Gerais. A série evidencia que Brumadinho aumentou a sua participação no PIB na bacia do Paraopeba entre 2002 e 2013 (de 1,04% para 3,31%; +2,27 p.p.), bem como no PIB estadual (de 0,18% para 0,61%; +0,43 p.p.). De 2013 a 2016, todavia, houve queda da participação do PIB de Brumadinho entre os municípios da bacia do Paraopeba e no PIB estadual. O que se modifica entre 2016 e 2018, uma vez que há nítido aumento da participação do PIB de Brumadinho nos dois contextos analisados (i.e., bacia do Paraopeba e estado de Minas Gerais). Em 2019, todavia, a sua participação se reduz entre os municípios da bacia do Paraopeba (de 2,56% para 2,36%; -0,20 p.p.) e no PIB de MG (de 0,42% para 0,39%; -0,03 p.p.).

A análise da distribuição setorial do PIB de Brumadinho entre 2002 e 2019 evidencia a expressiva participação do Valor Adicionado Bruto (VAB) da indústria, setor este no qual está inserida a indústria extrativa e de transformação mineral (Figura 2). Ao longo do período 2002-2011, a despeito das flutuações observadas, houve crescimento significativo desta participação (de 43,8% para 65,6%; +21,8 p.p.), a qual se reverteu no período

⁵ Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pib-munic/tabelas>>.

⁶ Disponível em: <<https://sistemas.anm.gov.br/arrecadacao/extra/Relatorios/cfem/arrecadadores.aspx>>.

⁷ Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/snipc/ipca/tabelas/brasil/setembro-2022>>.

⁸ Disponível em: <<https://comites.igam.mg.gov.br/conheca-a-bacia-sf3>>.

2011-2016. A trajetória de crescimento da participação do VAB da indústria no PIB verificada no biênio 2017/18 foi interrompida pelo desastre ocorrido em 2019, o qual gerou forte queda em relação ao ano anterior (de -16,5 p.p.; passando para 41,4% do PIB). Os demais setores não tiveram variações significativas, com exceção do setor de serviços no biênio 2018/19, o qual ganhou participação expressiva (de 21,1% para 39,0%; +11,9 p.p.).

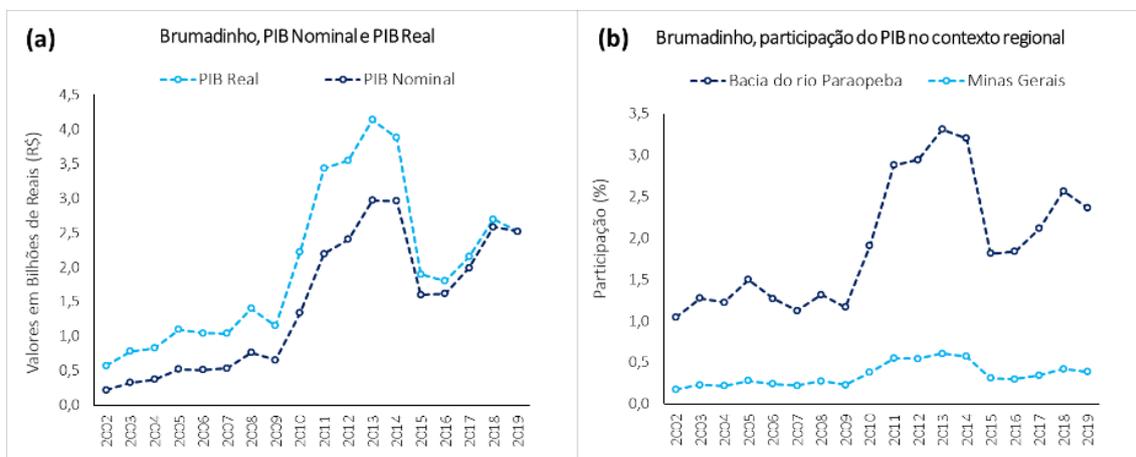


Figura 1. (a) Trajetória do PIB nominal e do PIB Real, Brumadinho/MG, 2002-2019. (b) Participação do PIB de Brumadinho/MG no contexto regional, 2002-2019

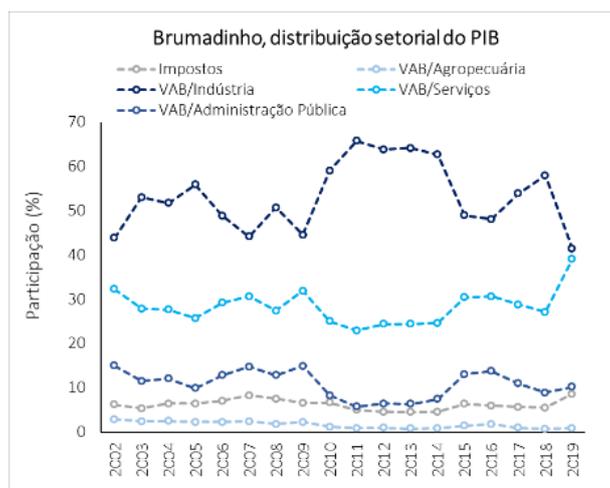


Figura 2. Distribuição setorial do PIB de Brumadinho/MG, 2002-2019

A trajetória do valor da produção mineral em Brumadinho entre os anos de 2004 e 2021 vai ao encontro daquilo que se constatou por meio das informações sobre o PIB municipal, sua participação regional e distribuição setorial no período 2002-2019 (Figura 3a). De fato, no período de *boom* das *commodities* (2002-2013) houve expressivo crescimento do valor da produção em valores nominais (i.e., em Reais a preços correntes), seguido por uma trajetória de queda que se estende até 2016, mas que retoma o crescimento a partir de então, o qual não foi interrompido pelo rompimento da Barragem B1, e se intensificou no biênio 2020-2021, quando há novo ciclo de valorização das *commodities*. Este comportamento indica que o nível de preços internacionais das *commodities* minerais, assim como a cotação do Dólar (US\$), são fundamentais na definição do valor da produção mineral.

Também na Figura 3 (a) é possível verificar a participação do valor da produção mineral em Brumadinho entre os municípios inseridos na bacia do Paraopeba e no âmbito de MG. Houve perda de participação, tanto no contexto da bacia do Paraopeba (de 35,27% para 12,33%; -22,94 p.p.), quanto de MG (de 7,98% para 3,57%; -4,41 p.p.).

A Figura 3 (b) contém as informações relativas à arrecadação da CFEM (a preços correntes) pelo município entre 2004 e 2021. Três tendências principais são observadas. Na primeira, em 2004-2013, é nítido o crescimento da arrecadação, a despeito da queda no biênio 2008/2009 (crise financeira internacional). Na segunda, em 2013-2015, houve queda. Na terceira, pós-2015, houve franco crescimento da arrecadação, o que não foi interrompido pelo desastre em 2019. É oportuno mencionar que o município acumulou uma arrecadação de R\$ 861,8 milhões em CFEM no período 2004-2021, sendo que o valor anual passou de R\$ 12,1 milhões para R\$ 164,6 milhões.

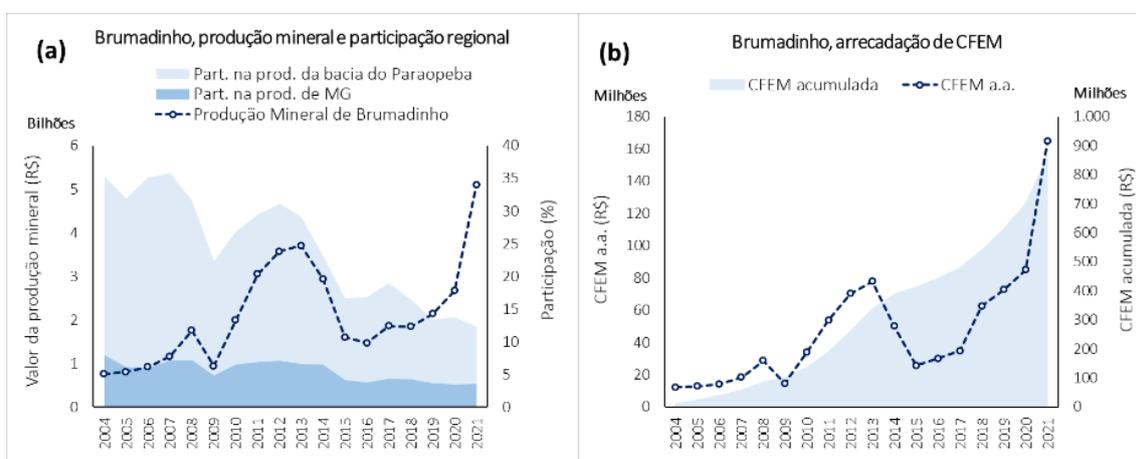


Figura 3. (a) Valor da produção mineral de Brumadinho/MG e sua participação no contexto regional, 2004-2021. (b) Arrecadação de CFEM, anual e acumulada, em Brumadinho, 2004-2021.

5. Conclusões

Os resultados parciais obtidos salientam em primeiro lugar a forte participação que a mineração (i.e., a indústria extrativa mineral) possui na dinâmica econômica local, avaliada aqui, ainda que de modo incipiente, pela perspectiva do PIB municipal. Em segundo lugar, a economia local, embora muito dependente do setor mineral, demonstrou alguma resiliência em relação ao choque gerado pelo desastre socioambiental, uma vez que a queda foi menor do que aquela observada, por exemplo, no período de forte desvalorização das *commodities* minerais e metálicas (2013-2016). No entanto, os resultados devem ser interpretados com cautela, uma vez que não dispomos de informações para os anos subsequentes ao desastre. Em terceiro lugar, se verificou uma clara tendência de perda de dinamismo da produção mineral de Brumadinho em relação aos demais municípios inseridos na bacia do Paraopeba, bem como, no contexto da economia de MG. Esta tendência, quando

analisada sob a perspectiva da distribuição setorial do PIB municipal, indica que esta perda de relevância não foi seguida pela diversificação econômica, apesar da CFEM arrecadada (de quase R\$ 900 milhões entre 2004 e 2021).

Finalmente, uma vez que o presente trabalho ainda está em sua fase inicial, é oportuno tecer alguns comentários sobre os possíveis desdobramentos e os próximos passos que pretendemos realizar sobre a dimensão socioeconômica do desastre. Evidentemente, é necessário estender a análise acerca da relação da mineração com a economia local para além da dimensão do PIB, explorando as dimensões referentes à geração de emprego e renda, bem como, em termos das finanças públicas, entre outras questões fundamentais que compõem o quadro socioeconômico. É igualmente oportuno investigar e compreender as decisões/escolhas que são tomadas pelo poder público, pelo setor privado, incluindo a Vale S.A., mas, igualmente, pela população de Brumadinho. A ampliação da análise comparativa de Brumadinho vis-à-vis os demais municípios mineradores de Minas Gerais e no contexto da Região Metropolitana de Belo Horizonte (RMBH) é necessário.

6. Agradecimentos

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq/MCTI) pelos recursos concedidos por meio do Programa de Capacitação Institucional (PCI). E ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTI) pelo ótimo ambiente de trabalho oferecido.

7. Referências Bibliográficas

COELHO, T.P.; WANDERLEY, L.J.; PINTO, R.G. Dependência mineral, falta de política de reparação e injustiça ambiental em Brumadinho. In: MILANEZ, B.; FELIPPE, M.F. (Orgs.). **Minas esgotada: antecedentes do desastre da Vale na Bacia do Paraopeba**. Juiz de Fora, MG: Editora UFJF, 2021.

COSTA, M.A.; ALMEIDA, L.F.G.; GUERRA, M.F.L.; GARCIA, J.P.G.; SANTOS, R.M. Uma investigação sobre a minero-dependência em Brumadinho-MG: as metáforas do processo de formação e da dinâmica econômica local. **Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – IPEA**, Texto para Discussão, n. 2603. IPEA: Brasília, out. 2020.

FELIPPE, M.F.; COSTA, A.; KNOP, R.G.; MILANEZ, B.O desastre ambiental da Vale S.A. na bacia do rio Paraopeba e o fazer acadêmico: estamos no caminho certo? In: MILANEZ, B.; FELIPPE, M.F. (Orgs.). **Minas esgotada: antecedentes do desastre da Vale na Bacia do Paraopeba**. Juiz de Fora, MG: Editora UFJF, 2021.

MARQUES, C. Desastres no nosso Pa-tropi. **EcoDebate**, 17 jun., 2014.

OLIVEIRA, C.C.E.; SILVA, T.M.; OLIVEIRA, T.A.; LOBATO, R.B. Relevo tecnogênico e (re)transformação na paisagem da bacia hidrográfica do Ribeirão Ferro-Carvão. In: MILANEZ, B.; FELIPPE, M. F. (Orgs.). **Minas esgotada: antecedentes do desastre da Vale na Bacia do Paraopeba**. Juiz de Fora, MG: Editora UFJF, 2021.

QUINTÃO, F.D.M.; TEODÓSIO, A.S.S.; DIAS, A.L.F. Doce fel da minero-dependência nas cidades mineiras: Brumadinho e Itabira em perspectiva. **Cad. Metrop.**, São Paulo, v. 24, n. 54, pp. 647-668, mai./ago., 2022.

ROTTA, L.H.S.; ALCÂNTARA, E.; PARK, E.; NEGRI, R.G.; LIN, Y.N.; BERNARDO, N.; MENDES, T.S.G., SOUZ-FILHO, C.R. The 2019 Brumadinho tailings dam collapse: Possible cause and impacts of the worst human and environmental disaster in Brazil. **Int. J. Appl. Earth Obs. Geoinformation**, n. 90, abr., 2020.

SANTOS, R.S.P.; MILANEZ, B.; GONÇALVES, R.J.A. O Complexo Paraopeba II: estrutura e condições de operação. In: MILANEZ, B.; FELIPPE, M.F. (Orgs.). **Minas esgotada: antecedentes do desastre da Vale na Bacia do Paraopeba**. Juiz de Fora, MG: Editora UFJF, 2021.

SOARES, L. Barragem de rejeitos. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C. (Ed.). **Tratamento de minérios**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2010.

VERGILIO, C.D.; LACERDA D.; OLIVEIRA, B.C.V.; SARTORI, E.; CAMPOS, G.M.; PEREIRA, A.L.S.; AGUIA, D.B.; SOUZA, T.S.; ALMEIDA, M.G.; THOMPSON, F.; REZENDE, C.E. Metal concentrations and biological effects from one of the largest mining disasters in the world (Brumadinho, Minas Gerais, Brazil). **Nature**, Scientific Reports, n. 5936, v. 10, abr. 2020.

Ensaio de recuperação de alumínio a partir de licor hidrometalúrgico

Aluminum recovery tests from hydrometallurgical liquor

Renata Ferreira da Silva

Bolsista PCI, Eng. Químico, M.Sc.

Marisa Nascimento

Supervisora, Eng. Químico, D. Sc.

Resumo

Os estudos para a recuperação de alumina a partir de escórias aluminotérmicas aplicam principalmente operações hidrometalúrgicas, com soluções alcalinas ou ácidas.

Dessa forma, tem sido avaliados métodos de purificação, como precipitação, extração por solvente e cristalização para separar seletivamente os íons de ferro e titânio do alumínio contidos em solução aquosa.

No presente trabalho, avaliou-se os diferentes métodos de recuperação de Al, sendo através da precipitação seletiva por meio de duas rotas; NaOH e NH₄OH, bem como pelo método de extração por solvente, utilizando os extratantes: Aliquat 336 e D₂EHPA. Para a análise dos resultados considerou-se os percentuais de extração em função do pH. De acordo com os resultados obtidos, observou-se que, para o caso da precipitação seletiva, a rota por NH₄OH apresentou uma massa de precipitado maior. Da mesma forma que no caso das rotas por extração por solvente, D₂EHPA mostrou-se mais efetivo. O principal produto final obtido com o método de extração com solvente continha aproximadamente 99,4% de alumina, enquanto o produto menor continha 97% de óxido de titânio.

Palavras-chave: hidrometalurgia; extração por solvente; precipitação seletiva.

Abstract

Studies on the recovery of alumina from slag for mainly hydrometallic applications, operations with alkaline or acidic solutions. In this way, they have been selectively evaluated, such as separation methods, methods of selectively separating iron and aluminum materials contained in wet materials. In the work, the different Al recovery methods were evaluated, being presented through the choice of two routes; NaOH and NH₄OH, as well as the solvent procedure method, using the extractants: Aliquat 336 and D₂EHPA. For an analysis of the results, the percentages obtained in pH were verified. According to the results obtained, it was observed that, in the case of NH₄, selecting the route by oh presented a greater precipitate mass. In the same way as in the case of the solvent routes, D₂EHPA proved to be more effective. The major end product obtained with the receiving method contains approximately 99.4% alumina, while the minor product contains 97% aluminum oxide.

Key words: hydrometallurgy; solvent extraction; selective precipitation.

1. Introdução

Os processos de lixiviação hidrometalúrgicos para recuperação de alumina de escórias primárias (“white dross”) e secundárias (“black dross”) são realizados principalmente por meio de rotas alcalinas ou ácidas (DASH et al., 2008; SULTANA et al., 2013). Esses métodos foram desenvolvidos como alternativas ao processo Bayer em países que sofrem com a falta de recursos de bauxita, e podem ser reproduzidos em estudos de recuperação de alumina de escórias de reações aluminotérmicas uma vez que a concentração de Al_2O_3 em escórias denominadas “aluminium dross” encontram-se na faixa de 43-88% (MAHINROOSTA and ALLAHVERDIA, 2018).

Rotas ácidas tem sido relatadas para recuperação de alumina a partir destes tipos de escória de alumínio. Nas rotas ácidas, ácidos como H_2SO_4 , H_2SO_3 , HNO_3 e HCl são usados como agentes de lixiviação. Amer (2002) realizou uma lixiviação ácida em dois estágios para obtenção de alumina a partir de escórias secundárias. David and Koac (2013) otimizaram as condições para recuperação de alumina utilizando H_2SO_4 15%, 90°C, 5 horas e razão S/L 1/12 partindo de uma escória secundária contendo 43,3% de Al_2O_3 .

El-Katatny et al. (2003) demonstraram que a alumina extraída por processo alcalino a partir do “aluminium dross” possui uma superfície composta por íons alumínio, além de óxidos e hidróxidos de alumínio.

O processo de lixiviação alcalina depende da dissolução de Al e Al_2O_3 em solução concentrada de hidróxido de sódio à alta pressão (MAHINROOSTA and ALLAHVERDIA, 2018). A lixiviação alcalina resultará em um licor rico em íons AlO_2^- , os quais serão posteriormente convertidos em íons Al^{3+} através de uma etapa de lixiviação ácida. A adição de ácidos também poderá resultar na precipitação de um precipitado de $Al(OH)_3$. Desta maneira, a alumina (Al_2O_3) pode ser produzida através da calcinação do produto dos diferentes processos hidrometalúrgicos (YANG et al., 2019).

Dessa forma entende-se que a escória gerada pelo processo de aluminotermia do nióbio também pode representar uma fonte secundária de alumina a ser incluída na cadeia produtiva do nióbio. Esse processo pode representar uma redução considerável de resíduos classe II em plantas de produção de nióbio (Relatório de sustentabilidade - CBMM 2018, 2018).

Uma recuperação da ordem de 74% de alumínio foi possível utilizando um reator sob pressão (4 kgf/cm²), à uma temperatura entre 130-140°C, alimentado com escória granulada, previamente cominuída para tamanhos de partículas inferiores a 0,053 mm. O aluminato contido no licor foi precipitado na forma de hidróxido de alumínio com níveis de contaminação e granulometria compatíveis com as especificações de uma indústria convencional de processamento de bauxita. A alumina obtida após calcinação (900°C - 2 h) apresentou caracterização química e granulométrica próxima à alumina padrão para redução (SILVESTRE et al., 2011).

Recuperações de alumínio em torno de 85% também foram obtidas à temperatura ambiente em rotas de digestão ácida e alcalina (PORTO et al., 2001). Da escória gerada na redução aluminotérmica do Nb_2O_5 , além da alumina, é possível extrair por lixiviação ácida ou alcalina, sulfatos ou hidróxidos de cálcio, bário, titânio, tório, urânio, ítrio e nióbio, com vantagens metalúrgicas e econômicas em comparação com as obtidas via tratamento da lama vermelha gerada no processo Bayer (PORTO et al., 2001).

2. Objetivo

O presente trabalho teve como objetivo dar continuidade ao estudo do comportamento do alumínio, bem como sua recuperação em licor hidrometalúrgico, através de ensaios em metalurgia extrativa.

3. Material e Métodos

A proposta metodológica do presente trabalho consiste em que após a otimização das condições de lixiviação ácida da amostra de escória, quatro rotas hidrometalúrgicas sejam avaliadas para a purificação do conteúdo de Al do licor obtido.

Sendo assim, foram realizadas duas rotas de precipitação seletiva, em que consistiu em 8 testes cada um. Os agentes precipitantes avaliados foram soluções de hidróxido de amônio (NH_4OH) 27% (m/v) e hidróxido de sódio (NaOH) 2M. Da mesma forma, duas rotas de extração por solventes, onde foram realizados dois (2) conjuntos de ensaios exploratórios, em escala de bancada, em que os agentes extratantes avaliados foram 10% de D_2EHPA em isoparafina e 10% de Aliquat 336 em isoparafina. Nessas condições, foram estudados da mesma formula. Estudo esse já tendo sido avaliado por Matjie e colaboradores.

4. Resultados e Discussão

4.1. Ensaios de Precipitação Seletiva:

Os resultados estão representados graficamente na figura 1, onde pode-se observar os percentuais de precipitação de alumínio, bem como na figura 2 que ilustra a quantidade de massa precipitada a partir da precipitação seletiva da escória pelas duas rotas avaliadas. A massa precipitada com NH_4OH foi maior em relação ao NaOH . Os precipitados formados a partir de NH_4OH foram analisados através de FRX, e demonstraram que apesar das variações em massa precipitada, a natureza química da mesma permaneceu constante, consistindo em aproximadamente 17% de Al_2O_3 .

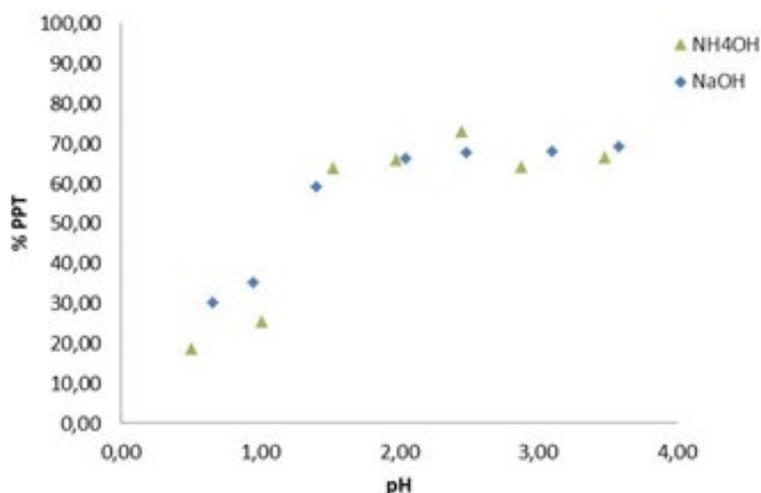


Figura 1. Ensaios de precipitação de alumínio (%) na presença de NH_4OH e NaOH .

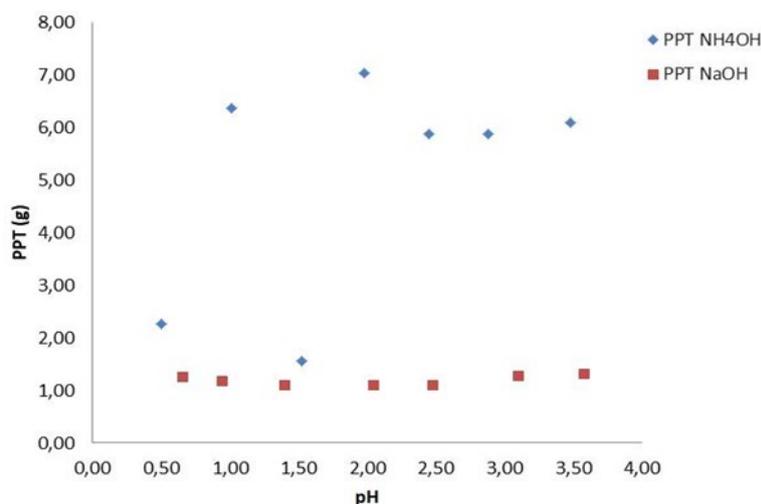


Figura 2. Quantidade de precipitado (g) após precipitação seletiva da escória na presença de NH₄OH e NaOH.

4.2. Ensaios de Extração por Solvente

Os ensaios de extração por solvente realizados apresentaram limitação de pH inicial de trabalho devido à necessidade de ajuste deste valor inicial com solução de NH₄OH, o qual demonstrou ser um agente precipitante para este elemento químico em valores de pH > 2,0 nos ensaios anteriores.

O extratante D₂EHPA foi mais efetivo para o Al em relação ao extratante Aliquat 336. Este resultado pode ser explicado pela natureza do extratante D₂EHPA, o qual é caracterizado como catiônico, sendo sensível à pequenas variações de pH. O extratante Aliquat 336 apresenta características solvatantes e aniônicas.

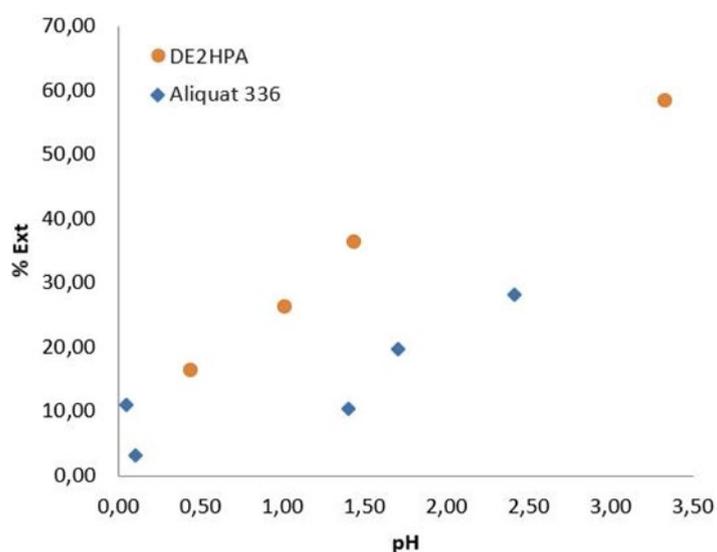


Figura 3. Ensaios de extração de alumínio (%) na presença dos extratantes D₂EHPA e Aliquat 336.

4.3. Validação da rota hidrometalúrgica de recuperação

Ensaios adicionais para levantar maiores informações sobre o processo de precipitação amoniacal foram realizados em cada licor ácido com concentrações de Al conhecidas. Adicionou-se solução de NH₄OH (27% teor

de NH₃) para ajuste de pH (5,6 ou 9). O precipitado foi filtrado, sendo separada a solução residual para análises químicas. Os precipitados foram calcinados a 1000 °C por 3 horas para análise posterior por FRX e ICP. As condições dos ensaios estão descritas na Tabela 1. Foram realizadas réplicas de todos os ensaios. Alguns ensaios em pH 6 foram realizados com a com adição de 0,1 g de Al₂O₃ para verificação de eventual efeito semente.

Tabela 1. Condições dos ensaios de precipitação do Al.

Ensaio	Temperatura (°C)	Volume licor (L)	Tempo de agitação (h)	Volume NH ₄ OH (mL)	pH
1	25	100	2	16	5
2	25	100	18	16	5
3	25	100	2	18	6
4	25	100	18	18	6
5	25	100	2	18	6
6	25	100	18	18	6
7	25	100	2	22	9
8	25	100	18	22	9

Os resultados de precipitação de Al obtidos nos ensaios com NH₄OH no tempo de 2 horas utilizando o Licor 1 estão apresentados na Figura 4. O rendimento da precipitação de Al apresentou valor máximo de 77,4% em pH 5,92.

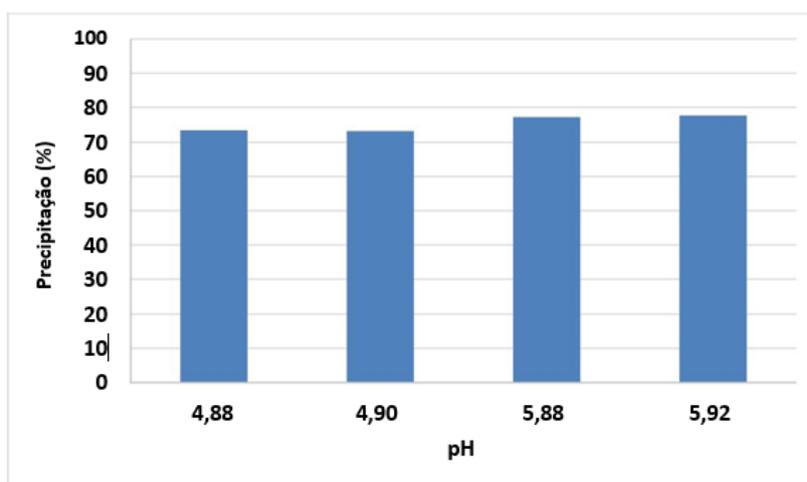


Figura 4. Rendimento de precipitação de Al (%) em função do pH utilizando-se licor 1, com concentração inicial de Al de 14 g/L e tempo de precipitação de 2 horas.

Em outra batelada de ensaios para o período de tempo de 2 horas, o Licor 2 foi utilizado, e os valores de pH de equilíbrio das soluções foram controlados com a adição de volumes de solução de NH₄OH. Adicionalmente, os ensaios indicados com * foram realizados com a adição de 0,1 g de óxido de alumínio P.A. para verificação de algum eventual efeito semente. Os resultados estão apresentados na Figura 5.

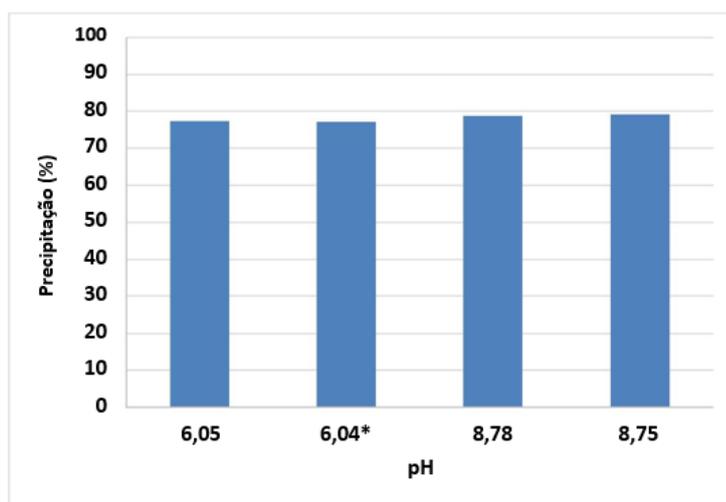


Figura 5. Rendimento de precipitação de Al (%) em função do pH utilizando-se licor 2, com concentração inicial de Al de 19 g/L e tempo de precipitação de 2 horas.

Através destes ensaios, foi observado que o aumento do pH para valores próximos à 9,0 exerce um pequeno efeito positivo sobre a precipitação do alumínio em comparação com os resultados para pH 6, possibilitando a recuperação de até 79% de Al. A adição da semente e o uso de um licor mais concentrado teve pequeno efeito nos resultados de precipitação, especialmente ao comparar as porcentagens de precipitação em valores de pH próximos à 6,0 apresentados nas Figuras 4 e 5.

5. Conclusões

Dentro das técnicas examinadas para a recuperação do alumínio do licor, a precipitação amoniacal foi a que se mostrou mais atraente tecnicamente. Um valor médio de 77,4 % de precipitação do alumínio foi obtido por adição de solução de NH_4OH 27% até pH 6, agitação por 2 horas e em temperatura ambiente. Um aumento do pH não leva a um aumento significativo do % de recuperação do alumínio na precipitação. O cromo foi um contaminante no precipitado final, detectado nas análises de FRX.

6. Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela concessão da bolsa. Aos colaboradores do CETEM, minha supervisora Dra. Marisa Nascimento, bem como todo o grupo de trabalho.

7. Referências Bibliográficas

DAVIDA, E.; KOPAC, J. 2013. Aluminum recovery as a product with high added value using aluminum hazardous waste. *J. Hazardous Materials* 261, 316-324.

EL-KATATNY, E.A.; HALAWY, S.A.; MOHAMED, M.A.; ZAKI, M.I. 2003. Surface composition, charge and texture of active alumina powders recovered from aluminum dross tail-ings chemical waste. *Powder Technol.* 132, 137-144.

EPSTEIN, H. 2012. Valoxy: A Sustainable Alternative Source of Alumina [WWW Document]. 2nd Asian Bauxite Alumina Conf. - Met. Events.

GUPTA, C.K.; SURI, A.K. 1993. Extractive Metallurgy of Niobium. Taylor & Francis.

MAHINROOSTA, M.; ALLAHVERDIA, A. 2018. Hazardous aluminum dross characterization and recycling strategies: A critical review. J. Environ. Management 223, 452-468.

MATJIE, R.H.; BUNT, J.R.; VAN HEERDEN, J.H.P. 2005 Extraction of alumina from coal fly ash generated from a selected low rank bituminous South African coal, Minerals Engineering 18 (2005) 299-310.

PORTO, A.F., LAPIDO-LOUREIRO, F.E. V, SOBRAL, L.G.S., DOS SANTOS, F.H.S., 2001. Reciclagem de alumínio a partir de escórias da produção de ferro-nióbio., in: Anais Da Jornada de Iniciação Científica do CETEM. Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, Rio de Janeiro, p. 9p.

RELATÓRIO DE SUSTENTABILIDADE - CBMM 2018, 2018. Araxá.

SILVESTRE, G.T.; SILVA, C.A.; SILVA, I.A.; GERAIS, M. 2011. Recuperação de alumínio a partir de escórias da produção de ferro-nióbio, in: Anais Do XXIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Salvador, pp. 1020-1027.

Utilização da pesquisa de orçamentos familiares para avaliar o potencial preliminar dos Centros de Recondicionamento de Computadores no âmbito da economia circular e da mineração urbana no Brasil

Use of the family Budget survey to assess the preliminary potential of Computer Reconditioning Centers in the context of the circular economy and urban mining in Brazil

Ricardo Sierpe Vidal Silva
Bolsista PCI, Geógrafo, D.Sc.

Lúcia Helena Xavier
Supervisora, Bióloga, D. Sc.

Resumo

O Objetivo deste trabalho é analisar de forma preliminar a atuação potencial dos Centros de Recondicionamento de Computadores – CRCs como polos especializados de recebimento dos computadores domésticos. A metodologia consiste em estudo de caso descritivo elaborado a partir de uma abordagem quantitativa e exploratória, e uma abordagem qualitativa. Na Pesquisa de Orçamento Familiar – POF/IBGE 2018 quantificou-se 26.999 desktops e/ou notebooks. Os CRCs doaram no ano de 2018 5.300 computadores. Comparando a POF/IBGE 2018 com os CRCs é importante ressaltar que: a) existe uma baixa demanda latente de desktops e/ou notebooks; b) os CRCs têm um papel importante do ponto de vista da economia circular e da mineração urbana que pode ser estendido do desfazimento para as doações domésticas; c) do ponto de vista das políticas públicas os CRCs desempenham um papel social de fomento a inclusão digital e a minimização dos impactos ambientais.

Palavras-chave: políticas públicas; gestão; logística reversa; equipamentos eletroeletrônicos; resíduos de equipamentos eletroeletrônicos.

Abstract

The objective of this work is to analyze in a preliminary way the potential performance of computer reconditioning centers - CRCs as specialized centers of reception of household computers. The methodology consists of a descriptive case study elaborated from a quantitative and exploratory approach, and a qualitative approach. In the Family Budget Survey - POF/IBGE 2018, 26,999 desktops and/or notebooks were quantified. In 2018, CRCs donated 5,300 computers. Comparing the POF/IBGE 2018 with the CRCs it is important to highlight that: a) there is a low latent demand of desktops and/or notebooks; b) CRCs play an important role from the point of view of circular economy and urban mining that can be extended from undoing to domestic donations; c) from the point of view of public policies, CRCs play a social role in fostering digital inclusion and minimising environmental impacts.

Key words: public policies; management; reverse logistics; electronic equipment; e-waste.

1. Introdução

De acordo com Brasil (2021), as substâncias metálicas são aproximadamente 80% do valor total da produção mineral brasileira, e as 11 principais substâncias são alumínio, cobre, cromo, estanho, ferro, manganês, nióbio, níquel, ouro, vanádio e zinco, essas correspondem a 99,7% do valor total da produção dos metálicos. Ainda, segundo Brasil (2020), no ano de 2020 essas 11 substâncias corresponderam a um valor de produção em torno de 193,5 bilhões de Reais. Sendo assim, a mineração tradicional é um setor estratégico, fundamental e indispensável para a economia do Brasil.

Segundo Silva e Xavier (2021) a extração de recursos naturais, e no caso deste trabalho as substâncias metálicas, impulsionaram o desenvolvimento econômico brasileiro desde o período colonial até os dias atuais. Entretanto, esse fomento está em grande parte associado a um modelo de economia linear que está estruturado na relação entre exploração dos recursos naturais – produção – consumo – descarte, ou seja, para que essa linearidade funcione e atenda o aumento na demanda por produtos manufaturados é necessário aumentar a produção industrial, que por sua vez intensifica a exploração das substâncias metálicas. No fim da linha, par e passo com a relação exploração-demanda vem o crescimento do descarte dos produtos manufaturados que geram uma grande quantidade de resíduos, Forti et al. (2020), estimam que foram gerados no ano de 2019 53,6 Mt somente de Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos – REEE no planeta.

Esse modelo de economia linear é incompatível com a sustentabilidade mineral e ambiental, em contraposição ao modelo linear surgem os modelos de economia circular, Berardi e Dias (2018) apontam que a economia circular já é tema de políticas públicas na União Européia e China que englobam o alargamento do ciclo de vida dos recursos, inclusive restringindo a exploração de novos recursos. De acordo com Cosenza, Andrade e Assunção (2020) a substituição da economia linear pela circular muda a forma como os produtos manufaturados são pensados desde sua gênese até o descarte, incluindo a exploração de matérias primas, essa substituição tem como foco principal promover uma mediação da sustentabilidade ambiental com o crescimento econômico. Para Xavier e Contador (2021) a economia circular é fundamental para desassociar ao máximo possível o aumento da exploração mineral de substâncias metálicas (recursos finitos), do crescimento da demanda por produtos manufaturados, ou seja, os caminhos para alcançar a sustentabilidade mineral e ambiental podem ser encontrados nos conceitos e nas bases teóricas da economia circular. Ainda, de acordo com Xavier e Contador (2021), a mineração urbana é uma ferramenta muito importante para a economia circular, pois com ela é possível recuperar substâncias e materiais secundários a partir de produtos pós-consumo.

Destarte, para que as estratégias da economia circular possibilitem a utilização da mineração urbana como ferramenta, se faz necessário conhecer o volume de resíduos gerado, Forti et al. (2020) estimaram que o volume gerado de REEE no Brasil foi de 2,1 Mt com uma taxa anual de 10,2 kg/hab em 2019. Já, de acordo com Xavier et al. (2021) no ano de 2018, foram colocados no mercado brasileiro aproximadamente 1,78 Mt de Equipamentos Eletroeletrônicos - EEE, entretanto, esse valor corresponde a 12% do total de dispositivos propostos pelo Decreto Federal nº 10.240 de 2020. A diferença entre os valores de Forti et al. (2020) e

Xavier et al. (2021) se dá pelo valor do segundo grupo de autores ter sido efetivamente calculado e não estimado como foi em Forti et al. (2020), esse fato aponta para a necessidade de mais estudos para a conhecer o comportamento da geração de REEE no Brasil.

Nesse sentido, o Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCTI está desenvolvendo o Diagnóstico da Mineração Urbana de REEE no Brasil - Projeto MINARE, que é um Termo de Execução Descentralizada – TED encomendado pela Secretaria de Geologia e Mineração – SGM do Ministério das Minas e Energia – MME. Este projeto busca compreender como os agentes da mineração urbana atuam e estão organizados no Brasil para subsidiar políticas públicas aplicadas à economia circular e a mineração urbana. Uma das etapas deste projeto é elaborar um panorama geral do consumo de EEE no Brasil. A elaboração do panorama de consumo de EEE é uma fonte de dados importantíssima para analisar o comportamento da geração de REEE no Brasil, pois quando o EEE chega ao fim de sua vida útil ele se tornará o REEE, sendo assim, a análise do comportamento da geração de REEE a partir do panorama geral do consumo de EEE pode ser aplicada na proposição e gestão de políticas públicas setoriais no Brasil. Atualmente, a principal fonte de dados com abrangência nacional para este panorama é a Pesquisa de Orçamento Familiar – POF. Segundo o IBGE, a POF é uma pesquisa realizada para quantificar o consumo da família brasileira e as condições de vida dela, para tal o IBGE analisa vários elementos que influenciam o orçamento doméstico, a POF foi realizada entre julho de 2017 e julho de 2018, coletando os dados em mais de 55.000 domicílios em todo território nacional. Na POF é possível encontrar dados quantitativos importantes sobre o consumo de 22 dispositivos de EEE pelas famílias brasileiras, entre estes dispositivos estão, por exemplo, os Desktops e os Notebooks. (<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/sociais/saude/24786-pesquisa-de-orcamentos-familiares-2.html?=&t=resultados>)

Ainda no projeto MINARE, também se buscou entender o papel dos Centros de Recondicionamento de Computadores – CRCs que são, de acordo com o Ministério das Comunicações – MCOM, um programa governamental que dispõe os espaços físicos adaptados para o recondicionamento de equipamentos eletroeletrônicos, essencialmente Desktops e Notebooks, o tratamento de resíduos eletroeletrônicos e para a realização de cursos e oficinas. Atualmente, existem 13 CRCs distribuídos em todas as regiões brasileiras atuando em três linhas distintas de ação estruturante a formação educacional e profissionalizante, o recondicionamento de computadores e equipamentos de informática e o tratamento correto dos resíduos eletroeletrônicos. A criação dos CRCs se deu por meio da necessidade de recondicionar os computadores pós-consumo oriundos do Governo Federal tendo em vista o seu uso social e a preocupação com a destinação ambientalmente adequada dos resíduos gerados com a partir do recondicionamento, sendo assim os CRCs são desde a sua criação pólos concentradores de REEE.

2. Objetivos

O Objetivo deste trabalho é analisar de forma preliminar a atuação potencial dos CRCs como pólos especializados de recebimento dos computadores pós-consumo de uso doméstico a partir da demanda latente quantificada por meio da POF, para subsidiar políticas públicas aplicadas aos REEE.

3. Material e Métodos

A metodologia deste trabalho consiste em estudo de caso descritivo elaborado a partir de uma abordagem quantitativa e exploratória, que foi realizada por meio da obtenção de dados secundários de livre acesso na página da Pesquisa de Orçamento Familiar – POF, encontrada no portal do IBGE, na página do “Programa Computador para Todos” no portal do Ministério das Comunicações - MCOM. Também foi utilizada uma abordagem qualitativa baseada em uma revisão bibliográfica em periódicos especializados que abordaram os temas resíduos de equipamentos eletroeletrônicos, mineração urbana e economia circular.

4. Resultados e Discussão

A pesquisa POF coletou dados em 57.764 residências, sendo 13.085 domicílios rurais e 44.679 domicílios urbanos, a partir deste universo amostral foi possível quantificar 602.519 dispositivos de EEE, no que diz respeito aos desktops e notebooks na POF eles são quantificados juntos, ou seja, desktops e/ou notebooks e obtiveram o total de 26.999 dispositivos, o que representa 4,5% do total de dispositivos da POF e uma média geral de 0,47 desktops e/ou notebooks por residência, ou seja 47% das residências amostradas possuem esses dispositivos. A Figura 1 mostra a distribuição das médias dos desktops e/ou notebooks nas áreas rurais e urbanas das regiões brasileiras.

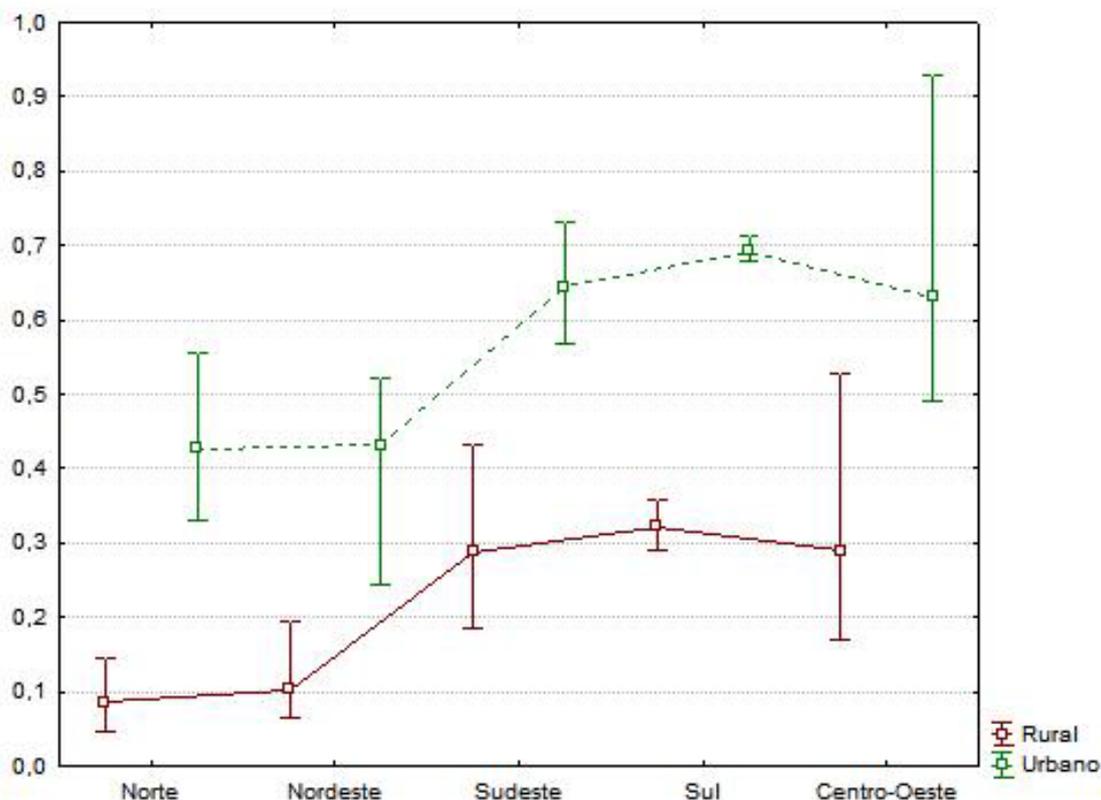


Figura 1. Distribuição da média de desktop e/ou notebook por residências amostradas nas Unidades Federativas das regiões brasileiras. Fonte: POF/IBGE (2018). Tabulação própria.

É importante ressaltar que de acordo com os resultados obtidos com a POF que a média de computadores por residência nas áreas rurais das regiões brasileiras é abaixo da média nacional, inclusive nas áreas urbanas das regiões Norte e Nordeste. Entretanto as regiões Sudeste, Sul e Centro-Oeste apresentam a média e as médias mínimas e máximas acima da nacional. Porém, cabe ressaltar que a presença de desktops e/ou notebooks nas residências amostradas ainda é muito baixa, como exemplo temos 2 estados na média nacional e 17 estados com média abaixo. O Distrito Federal apresenta a maior média nacional com 0,53 de média rural e 0,93 de média urbana e 0,89 como média geral. Já o estado do Pará apresenta a menor média nacional com 0,07 de média rural, 0,37 de média urbana e 0,19 como média geral.

Os 13 CRCs estão distribuídos da seguinte forma 1 no estado do Amazonas na região Norte. Na região Nordeste existem 2 no Ceará, 2 em Pernambuco e 1 no Piauí. Já na região sudeste existem, 1 em Minas Gerais, 1 em São Paulo e 1 no Rio de Janeiro, porém o CRC do RJ é uma filial de SP. Na região Sul existem 2 localizados no Rio Grande do Sul. A região Centro-Oeste a seguinte distribuição 1 no Distrito Federal com as seguintes filiais 1 em Mato Grosso e 1 em Goiás, além da filial citada Goiás possui mais 1 CRC, e por fim 1 em Mato Grosso do Sul. Sendo assim, o site do MCOM mostra apenas os nomes, endereços e contatos das matrizes contabilizando 13, ao acrescentar as filiais existem na verdade 16 CRCs. A Figura 2 mostra a quantidade de desktop e/ou notebooks doados pelos CRCs no ano de 2018. (<https://www.gov.br/mcom/pt-br/aceso-a-informacao/acoes-e-programas/computadores-para-inclusao-1>).

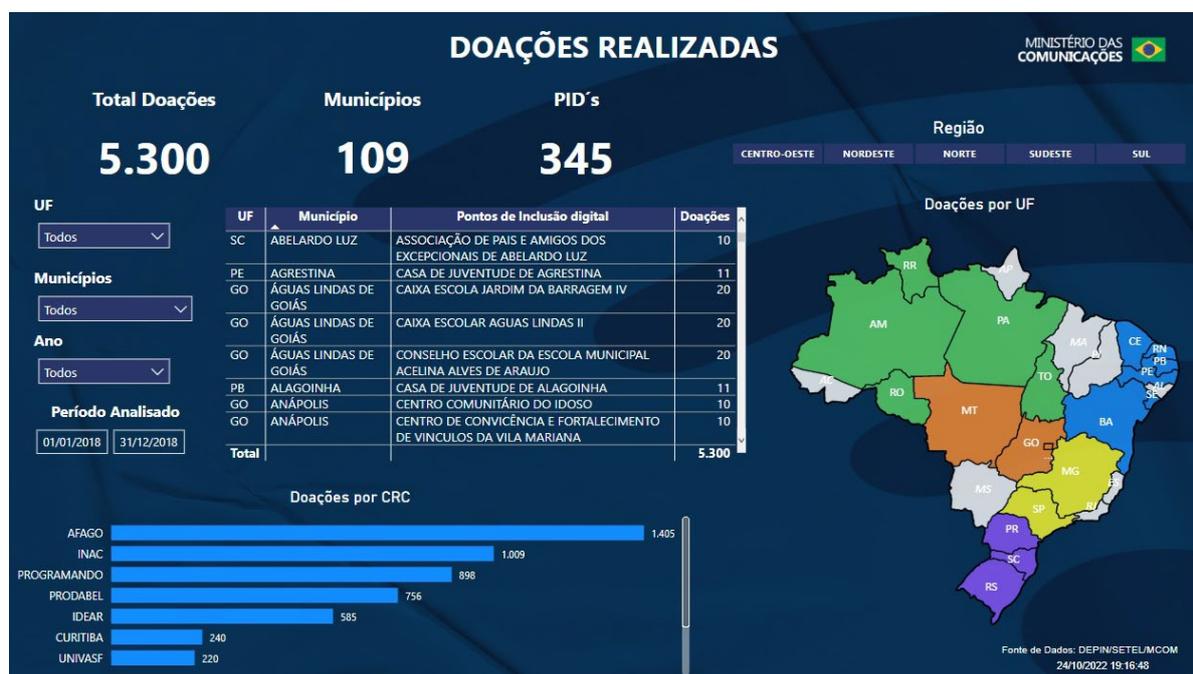


Figura 2. Painel das doações de desktop e/ou notebooks para os Polos de Inclusão Digital – PIDs realizadas pelos CRCs durante o ano de 2018. Fonte: MCOM.

De acordo com o MCOM no período compreendido entre novembro de 2010 e outubro de 2022 foram doados pelos CRCs 28.499 computadores para 2.078 PIDs distribuídos em 676 municípios. Como pode ser observado na Figura 2 somente no ano de 2018 foram doados 5.300 computadores para 345 PIDs distribuídos em 109

municípios de 19 Unidades Federativas, com destaque para os estados Goiânia 963 doações para 53 PIDS em 16 municípios, São Paulo que recebeu 819 computadores para 31 PIDs em 9 municípios e Minas Gerais que recebeu 766 doações para 72 PIDs em 12 municípios.

5. Conclusões

Os CRCs assumem um papel importante no fomento da inclusão digital no Brasil pois são eles que tem a atribuição de fornecer os computadores recondicionados para PIDs, atualmente a entrada dos computadores nos CRCs é feita através do Decreto Federal 10.340 de 2020 que estabelece normas para o desfazimento dos bens móveis por parte da administração pública federal, e no caso deste trabalho os computadores, ou seja, a principal fonte de entrada de material para os CRCs é a administração pública federal. Os valores de doação geral e a relação entrada / saída mostram que os CRSs têm uma boa capacidade para processar, recondicionar e destinar de forma ambientalmente adequada um volume substancial de desktops e /ou notebooks por ano.

No que diz respeito a distribuição geográfica das doações feitas pelos CRCs, estes se apresentam como polos de distribuição de doações, mas também ao analisarmos no sentido inverso, do ponto de vista do desfazimento (entrada de computadores) eles também atuam como polos concentradores, pois foram projetados para isso de acordo com a natureza de sua concepção.

Em entrevistas realizadas pelo Projeto MINAR3 a 6 CRCs foi levantado a informação que em média 1 de cada 5 computadores recebidos é doado, os outros 4 precisam ir para a destinação adequada. Este fato aponta para duas discussões importantes a primeira diz respeito a economia circular, pois 20% do material recebido é recondicionado e tem sua vida útil estendida. Já o outro mostra que 80% do material recebido já pode ser considerado como fonte importante de matéria prima secundária da mineração urbana de REEE.

Ao comparar os dados da POF com os dados dos CRCs e relacioná-los com políticas públicas, é importante ressaltar que nesta comparação podem ser observados três aspectos distintos e complementares. O primeiro é a baixa demanda latente de desktops e/ou notebooks na maioria dos estados brasileiros, quando comparada a média nacional ou por exemplo com a de televisores de tela plana 0,91 ou geladeira de 1 ou 2 portas 1,03 na mesma POF. O segundo aspecto é o papel importante desempenhado pelos CRCs do ponto de vista da economia circular e da mineração urbana que pode ser estendido do desfazimento para as doações domésticas. E o terceiro aspecto é o papel social de fomento a inclusão digital.

É recomendável a realização de novos estudos sobre o tema como por exemplo. A comparação com outras bases do IBGE, da Receita Federal. Balanço de massa dos computadores peças e componentes não recondicionáveis dos CRCs, Balanço de entrada e saída de computadores. Estudos sobre localização de novos CRCs.

6. Agradecimentos

Agradeço ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações – MCTI, ao Centro de Tecnologia Mineral – CETEM e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq pela bolsa e por toda infraestrutura necessária para o desenvolvimento deste trabalho. A todos os membros do grupo de pesquisa R3MINARE e do Projeto MINAR3 dos quais faço parte. E agradeço principalmente pesquisadora D. Sc. Lúcia Helena Xavier pela supervisão deste trabalho e da minha bolsa PCI no CETEM.

7. Referências Bibliográficas

BERARDI, P.; DIAS, J.M. Economia circular como os negócios estão sendo afetados pelo modelo que substitui o linear e como serão ainda mais a médio e longo prazos. **GVEXECUTIVO**, v 17, n. 5, Fundação Getúlio Vargas. 2018. <https://doi.org/10.12660/gvexec.v17n5.2018.77340>.

BRASIL. Agência Nacional de Mineração. **Anuário Mineral Brasileiro: principais substâncias metálicas**. Brasília: ANM, 2021. 23p.

BRASIL. Decreto Lei nº 10.340, de 6 de maio de 2020.altera o Decreto nº 9.373, de 11 de maio de 2018, que dispõe sobre a alienação, a cessão, a transferência, a destinação e a disposição final ambientalmente adequadas de bens móveis no âmbito da administração pública federal direta, autárquica e fundacional. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, ano 158, n. 86, p. 7, 7 maio 2020. Disponível em: <https://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?data=07/05/2020&jornal=515&pagina=7&totalArquivos=271>. Acesso em: 10 out. 2022.

COSENZA, J.P.; ANDRADE, E.M. & ASSUNÇÃO, G.M. (2020). Economia circular como alternativa para o crescimento sustentável brasileiro: análise da Política Nacional de Resíduos Sólidos. **Rev. Gest. Ambient. E Sust. - GeAS**, 9(1), 1-30, e16147. <https://doi.org/10.5585/geas.v9i1.16147>.

FORTI V.; BALDÉ C.P.; KUEHR R.; BEL G. **The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential**. United Nations University (UNU)/United Nations Institute for Training and Research (UNITAR) – co-hosted SCYCLE Programme, International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Rotterdam. 2020.

SILVA, R.S.V.; XAVIER, L.H. Oportunidades e desafios da mineração urbana de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos. In: Xavier, L.H., Ottoni, M. (org). **Mineração Urbana: Conceitos e análise do potencial dos resíduos eletroeletrônicos**. 1ª ed. Rio de Janeiro. Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/MCTI. 2021.

XAVIER, L.H; CONTADOR, L. A mineração urbana e a transição para uma nova economia. In: Xavier, L.H., Ottoni, M. (org). **Mineração Urbana: Conceitos e análise do potencial dos resíduos eletroeletrônicos**. 1ª ed. Rio de Janeiro. Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/MCTI. 2021.

XAVIER, L.H. et al. Método para categorização e a estimativa da geração de resíduos eletroeletrônicos no Brasil. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, v. 8, n. 20, 2021. p. 1533-1551. [https://doi.org/10.21438/rbgas\(2021\)082017](https://doi.org/10.21438/rbgas(2021)082017).

Análise da resistência ao choque térmico e da resistência ao congelamento e degelo em rochas aglomeradas

Analysis of resistance to thermal shock and resistance to freezing and thawing in agglomerated stones

Rondinelli Moulin Lima

Bolsista PCI, Eng. Químico, D.Sc.

Monica Castoldi Borlini Gadioli

Supervisora, Engenheira Química, D. Sc.

Resumo

As rochas aglomeradas são compostas por agregados naturais e uma resina polimérica. Elas podem ser aplicadas em diferentes ambientes, além possibilidade de serem produzidas em diferentes estéticas. Apesar das importações de rochas aglomeradas no Brasil estarem crescerem ao longo dos anos, demonstrando uma aceitabilidade desse tipo de material no mercado interno, ainda não existem no Brasil normas que visam instruir na caracterização tecnológica das rochas aglomeradas, auxiliando as empresas na análise da qualidade. Desse modo, o objetivo do trabalho foi realizar ensaios de resistência ao choque térmico e resistência ao congelamento e degelo das rochas aglomeradas industriais Branco Aldan e Branco Galaxy. Verificou-se que a resistência à flexão de ambas as rochas analisadas atendeu aos parâmetros necessários para a sua aplicação como rocha de revestimento. Verificou-se ainda que, quando as rochas foram submetidas a diferentes ciclos de temperatura, seja por aquecimento ou por resfriamento, não prejudicou a resistência do material, demonstrando que as rochas aglomeradas analisadas podem ser aplicadas em ambientes com diferentes temperaturas.

Palavras-chave: rochas aglomeradas, resistência à flexão, resistência ao choque térmico, resistência ao congelamento e degelo.

Abstract

Agglomerated stones are composed of natural aggregates and polymeric resin. They can be applied in different environments, to the possibility of being produced in various aesthetics. Although the imports of agglomerated stones in Brazil have been growing over the years, demonstrating an acceptability of this type of material in the domestic market, there are still no standards in Brazil that aim to instruct in the technological characterization of agglomerated stones, helping companies in quality analysis. Thus, the objective of the work was to carry out tests of resistance to thermal shock and resistance to freezing and thawing of industrial agglomerated stone Branco Aldan and Branco Galaxy. It was verified that the flexural strength of both analyzed stones met the necessary parameters for their application as casing stones. It was also found that when the stones were subjected to different temperature cycles, either by heating or by cooling, it did not impair the strength of the material, demonstrating that the analyzed agglomerated stones can be applied in environments with different temperatures.

Key words: agglomerated stones, flexural strength, thermal shock resistance, freezing and thawing resistance.

1. Introdução

Em 1970 a empresa Breton começou a desenvolver o sistema para produção das rochas aglomeradas, cujo intuito era de fabricar uma superfície sólida que fosse similar as rochas naturais. Elas são constituídas por uma pequena porcentagem de material polimérico, normalmente uma resina, e uma alta porcentagem de agregados naturais, como quartzo, granito, mármore, cristais de vidro, entre outros. As rochas aglomeradas podem ser aplicadas em cozinhas, banheiros, pisos e revestimentos, em diferentes tamanhos, formas e cores (REVUELTA, 2021).

Cada vez mais as rochas aglomeradas têm ganhado destaque no mercado brasileiro sendo, nos últimos anos, preferidas em relação as rochas naturais (ABIROCHAS, 2018). A Figura 1 apresenta um comparativo das importações brasileiras acumuladas de rochas naturais e aglomeradas de 2013 a 2021.

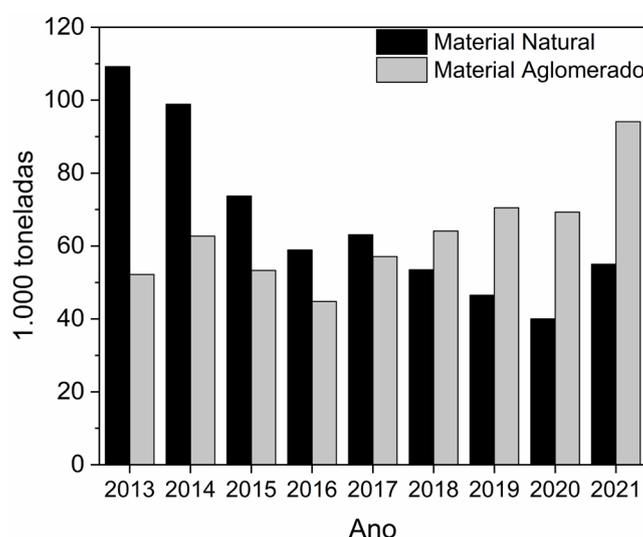


Figura 1. Comparação das importações brasileiras acumuladas de materiais rochosos naturais e aglomerados de 2013 a 2021.

Desde o ano de 2018 o número de importações das rochas aglomeradas ultrapassou as rochas naturais, demonstrando uma maior procura do material no mercado interno pelo produto. Segundo a ABIROCHAS (2021), no ano de 2021 as importações de rochas aglomeradas foram 71% maiores que as naturais, corroborando o fortalecimento desse produto no mercado brasileiro.

Pelo fato de as rochas aglomeradas serem materiais utilizados na construção civil, é necessário certificar que elas atendem as necessidades na qual serão aplicadas. Para isso, é importante a determinação de suas propriedades físico-mecânicas por meios de análises e ensaios, seguindo procedimentos rigorosos estabelecidos por organismos de normalização.

Apesar da crescente consolidação das rochas aglomeradas, no Brasil ainda não existem normas que regulamenta as metodologias necessárias para a caracterização tecnológicas dessas rochas. Dessa forma, utilizando como base o pacote europeu EN 14617, o Centro de Tecnologia Mineral no Núcleo Regional do

Espírito Santo (CETEM/NRES) vem desenvolvendo estudos pré-normativos a fim de padronizar as análises físicas e mecânicas aplicadas as rochas aglomeradas.

Como as rochas aglomeradas podem ser utilizadas nos mais diversos ambientes, duas análises que são importantes de serem feitas são a determinação da resistência ao choque térmico e a resistência ao congelamento e degelo. A primeira análise tem como finalidade avaliar uma possível mudança na resistência da rocha quando esta é submetida a grandes variações de temperatura. Segundo Vasconcelos e Melo (2018), quando um material é submetido a mudanças de temperatura ocorre uma alteração nas suas dimensões e, conseqüentemente, pode levar a formação de tensões em sua estrutura, ocasionando a sua fratura. Já a análise da resistência ao congelamento e degelo é semelhante a resistência ao choque térmico, só que neste caso as rochas são avaliadas sob efeito de mudanças bruscas em baixas temperaturas. Esta segunda análise é importante quando o material se destina a países de clima temperado (BARROSO e ALVES, 2003).

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi realizar uma análise da resistência ao choque térmico e resistência o congelamento e degelo em rochas aglomeradas fabricadas industrialmente, de modo a verificar se ciclos de temperaturas irão exercer alguma influência no comportamento mecânico do material.

3. Material e Métodos

Para realização dos ensaios de resistência ao choque térmico e congelamento e degelo foi utilizado duas rochas aglomeradas comerciais, conhecidas como Branco Aldan e Branco Galaxy (Figura 2), fabricadas pela empresa Guidoni Quartz, utilizando como agregado natural o quartzo e resina poliéster como material polimérico.

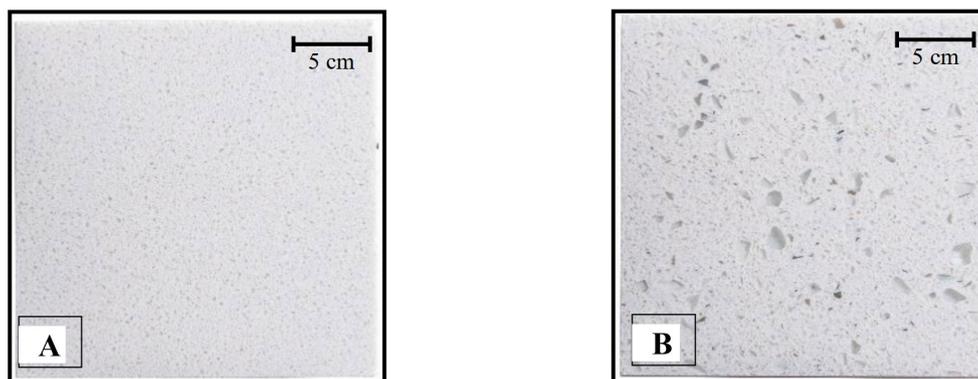


Figura 2. Rochas aglomeradas comerciais: a) Branco Aldan e b) Branco Galaxy.

Para determinação da resistência ao choque térmico seguiu-se as instruções da norma europeia EN 14617-6, em que as amostras foram submetidas a 20 ciclos de temperatura, com aquecimento e resfriamento. No aquecimento as rochas foram colocadas em uma estufa ventilada a uma temperatura de 70°C durante o período de 18 horas. Após o tempo, as amostras foram submersas em água destilada a uma temperatura de 15°C durante 6 horas. Cada etapa dessa é contabilizado como um ciclo.

A norma EN 14617-5 foi utilizada para se determinar a resistência ao congelamento e degelo. Primeiramente, foi necessário realizar a saturação em água das amostras e, para isso, elas ficaram imersas durante 24h, no qual sua massa foi pesada até atingir o valor constante. Após esse procedimento, as rochas foram submetidas a 25 ciclos de variação de temperatura, onde elas ficaram em um freezer a -20°C durante 4 horas e depois submersas em água durante 2 horas a 20°C.

As normas EN 14617-6 e EN 14617-5 atuam em conjunto com a EN 14617-2, que é utilizada para determinar a resistência à flexão dos materiais. Dessa forma, a EN 14617-2 foi utilizada para medir a resistência à flexão das rochas antes e após o procedimento de variação de temperatura estipulados pela EN 14617-6 e EN 14617-5. A resistência à flexão foi executada numa prensa hidráulica Forney, modelo F-502F-CPILOT, com capacidade de 50 kN e taxa de carregamento de 0,25 MPa/s.

Para cada ensaio foram utilizadas 15 amostras das rochas aglomeradas Branco Aldan e Branco Galaxy.

4. Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados das resistências a tensão das rochas aglomeradas Branco Aldan e Branco Galaxy antes e após serem submetidas as variações de temperatura do choque térmico e do congelamento e degelo. É possível perceber que tanto o Branco Aldan quanto o Branco Galaxy apresentam uma alta resistência à flexão, 55,73 MPa e 39,56 MPa, respectivamente. Segundo a ISFA (2022), superfícies de quartzo se destacam em relação a outros materiais justamente por sua resistência flexão variando de 31 MPa a 48 MPa. Revuelta (2021) apresenta alguns valores típicos para algumas propriedades das rochas aglomeradas e, de acordo com o autor, rochas aglomeradas possuem resistência à flexão entre 24,3 MPa a 30,1 MPa.

Tabela 1. Valores das resistências das rochas aglomeradas antes e após serem submetidas aos ciclos de variação de temperatura.

	Branco Aldan	Branco Galaxy
Resistência à flexão (MPa)	55,73±3,70	39,56±3,82
Resistência à flexão após choque térmico (MPa)	56,71±2,69	40,93±3,10
Resistência à flexão após congelamento e degelo (MPa)	59,28±3,44	42,23±3,23

Alguns parâmetros tecnológicos são apresentados por Chiodi Filho e Rodrigues (2009) para rochas naturais silicáticas e silicosas utilizadas em revestimento e, segundo os autores, para que as rochas naturais possam ser aplicadas em baixo, médio e alto tráfego elas devem apresentar resistência à flexão maior ou igual a 10,34 MPa. Seguindo essa referência como base, percebe-se que ambas as rochas aglomeradas (Branco Aldan e Branco Galaxy) apresentam uma resistência superior que a recomendada, podendo então serem aplicadas como rochas de revestimento.

Pela Tabela 1, percebe-se que quando submetidas aos ensaios de choque térmico e congelamento e degelo, as rochas aglomeradas analisadas não apresentaram reduções na sua resistência à flexão, pelo contrário, resultou em um ligeiro aumento. O Branco Aldan ocorreu uma variação de 1,75% para o choque térmico e 6,37% para o congelamento e degelo, já o Branco Galaxy as variações foram de 3,46% e 6,75%, respectivamente. Acredita-se que esse aumento na resistência se deve pelo fato de o ensaio de resistência à flexão ser destrutivo, ou seja, o corpo de prova utilizado para se medir a resistência à flexão antes dos ciclos de temperatura não é o mesmo corpo de prova que foi submetido aos ensaios de choque térmico e congelamento e degelo. Por mais que as amostras tenham sido fabricadas pelo mesmo método de produção e a mesma composição, não há a garantia que os corpos de prova vão apresentar as mesmas propriedades térmicas e mecânicas. Entretanto, observa-se que em todas as medidas o valor do desvio padrão foi baixo, indicando que os pontos dos dados estão próximos da média, não havendo dispersão dos valores. Observa-se ainda, que a resistência à flexão após o choque térmico e do congelamento e degelo, tanto do Branco Aldan quanto do Branco Galaxy, estão próximas das resistências a flexão realizadas antes dos ensaios, demonstrando que a variação de temperatura não alterou o comportamento mecânico das rochas aglomeradas analisadas.

5. Conclusões

Apesar da crescente demanda do mercado interno brasileiro pelas rochas aglomeradas, ainda não existe no país um estudo normativo que oriente na análise das propriedades tecnológicas dessas rochas. Análises importantes que devem ser feitas é em relação a resistência das rochas aglomeradas quando estas são submetidas a diferentes condições de temperatura.

Neste trabalho foi realizado a análise da resistência ao choque térmico e do congelamento e degelo de duas rochas aglomeradas industriais, o Branco Alan e o Branco Galaxy, e verificou-se que quando esses materiais foram expostos aos ciclos de aquecimento e aos ciclos de resfriamento, que a variação de temperatura não prejudicou a resistência à flexão das rochas. Verificou-se também que as rochas aglomeradas analisadas apresentaram resistência à flexão superior que as recomendadas pela literatura para rochas naturais, podendo ser aplicadas para revestimento com baixo, médio e alto tráfego.

As excelentes qualidades tecnológicas apresentadas pelas rochas aglomeradas aliado com o fato delas poderem ser produzidas em diferentes tamanhos, formas e cores tem aumentado a sua procura no mercado interno e sendo cada vez mais um potencial concorrente das rochas naturais.

6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida (processo n. 300538/2022-7), à Fapes (processo nº 84376732) pelo apoio financeiro, aos técnicos do LABRO/NR-ES e as empresas PETTRUS LTDA e a Guidoni Quartz.

7. Referências Bibliográficas

ABIROCHAS – Associação brasileira da indústria de rochas ornamentais. **Balanco das exportações e importações brasileiras de materiais rochosos naturais e artificiais de ornamentação e revestimento em 2021**. 2021. Disponível em: <<http://www.abirochas.com.br>>. Acesso em: 26 de outubro de 2022.

ABIROCHAS – Associação brasileira da indústria de rochas ornamentais. **Balanco das exportações e importações brasileiras de rochas ornamentais em 2018**. 2018. Disponível em: <<http://www.abirochas.com.br>>. Acesso em: 26 de outubro de 2022.

BARROSO, E.V.; ALVES, J.B. **Os efeitos dos ciclos de gelo e degelo na resistência de rochas ornamentais silicáticas de baixa porosidade**. IV SRONE, Fortaleza. Ceará. 2003. p. 129 -132.

CHIODI FILHO, C.; RODRIGUES, E.P. **Guia de aplicação de rochas em revestimentos**. ABIROCHAS, São Paulo, SP. 2009. 118p.

EN 14617-2. Piedra aglomerada. Métodos de ensayo. Parte 2: **Determinación de la resistencia a flexión**, 2008.

EN 14617-5. Agglomerated stone. Test methods. **Determination of freeze and thaw resistance**, 2012.

EN 14617-6. Agglomerated stone. Test methods. **Determination of thermal shock resistance**, 2012.

ISFA – International Surface Fabricators Association. Quartz Surfaces **Continue to Trend up**. Disponível em: <<https://isfa.memberclicks.net/quartz-surfaces-continue-to-trend-up>>. Acesso em: 26 de outubro de 2022.

REVUELTA, Manuel Bustillo. **Construction Materials: Geology, Production and Applications**. 1ª ed. Springer, Switzerland. 2021. 602p.

VASCONCELLOS, L.E.; MELO, G.S.L.F. **Fases cerâmicas com expansão térmica nula ou negativa apresentando elevada resistência ao choque térmico**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2018.

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

Na mineração, os desafios tecnológicos e operacionais para remover a água contida em concentrados minerais e rejeitos de granulometria muito fina são crescentes, em termos de equipamentos, reagentes auxiliares, custos operacionais e tecnologias de disposição dos rejeitos. No presente trabalho foi realizado um estudo reológico com amostras de rejeito de minério de ferro, utilizando dois tipos de floculantes, o R1050, uma poliacralamida de elevado peso molecular e o amido de batata, um floculante natural. Verificou-se que o amido e o R1050 apresentaram comportamento similar em suas curvas reológicas, indicando melhor interação polímero-partícula com o R1050, além de aumento de teor de sólidos na ausência de reagentes gerar um aumento significativo em τ_0 . Com a análise de cargas superficiais resultantes não apenas corroborou com os resultados de reologia, como também foi possível observar um aumento de cargas negativas na superfície a medida que se aumentou o pH. É evidente a necessidade de desenvolvimento de tecnologias que favoreçam o processo de desaguamento e consequentemente propiciem o reuso de água.

Palavras-chave: Desaguamento; caracterização reológica; minério de ferro; água de reuso.

Abstract

In mining, the operational requirements to remove the water contained in mineral content and very fine granulometry requirements are increasing, in terms of equipment, auxiliary reagents, operational and tailings provision technologies. In the present work, a sample of iron ore tailings was carried out, using two types of flocculants, R1050, a molecular weight potato polycralamide and natural flocculant starch. It was found that Starch and R1050 presented similar behavior in their rheological curvatures, indicating the best polymer-particle interaction with R1050, in addition to increasing the solids content in the absence of reagents, generating an increase in τ_0 . With the analysis of results, it was also possible to increase the rheology, as it was also possible to observe an increase in pH. It is evident the need to develop technologies that favor the dewatering process and consequently promote the reuse of water.

Key words: Dewatering; rheological characterization; iron ore; Water reuse.

1. Introdução

A queda na qualidade das jazidas minerais, com minérios de menor aproveitamento, requer o processamento de minérios cada vez mais finos, além de promover a geração de quantidades cada vez maiores de rejeitos. Os desafios tecnológicos e operacionais para remover a água contida em concentrados minerais e rejeitos de granulometria muito fina é crescente, em termos de equipamentos, reagentes auxiliares, custos operacionais e tecnologias de disposição (rejeitos).

Muita modernização vem ocorrendo nos equipamentos para desaguamento, especialmente com relação à filtragem hiperbárica e cerâmica, as quais têm reconhecida eficiência na filtragem de finos. Entretanto, a previsão do comportamento e eficiência do desaguamento ainda é feita de maneira empírica, devido à necessidade de inserção de novas variáveis às operações de desaguamento (principalmente o espessamento e a filtragem) já fundamentadas. Assim, faz-se necessária uma abordagem matemática mais adequada às condições e especificidades operacionais das novas tecnologias disponíveis, que auxilie o setor produtivo na busca do melhor aproveitamento dos recursos minerais, sem, portanto, elevar os custos operacionais e ambientais.

O processamento de minérios cada vez mais finos mostra a necessidade de avanços nos estudos sobre desaguamento. Além disso, o rigor das leis de proteção ambiental que limitam as condições de disposição de rejeitos e efluentes industriais no meio ambiente também tem papel essencial nos desafios tecnológicos e operacionais para remoção e reutilização da água utilizada nos processos de separação sólido-líquido (MANONO, 2019; OLIVEIRA et al., 2004).

O objetivo do trabalho, nesta etapa, é apresentar a influência de agentes flocculantes no comportamento reológico e na eficiência das operações de desaguamento, que auxiliem na disposição mais segura de rejeitos e possibilitem o reuso mais eficiente de água de processo.

2. Objetivos

- 1) Estudar as variáveis envolvidas nas operações de separação sólido-líquido, de maneira geral, com base nos modelos matemáticos que descrevem as mesmas;
- 2) Avaliar a influência de polímeros flocculantes nas características reológicas de rejeitos e a possível influência nas operações de espessamento e filtragem
- 3) Levantamento bibliográfico de tecnologias utilizadas na indústria mineral brasileira para tratamento e reuso de água na mineração.

3. Revisão de Literatura

Os estudos sobre as características reológicas da polpa é um tema que vem despertando cada vez mais interesse entre os pesquisadores que atuam na área de tratamento de minérios, devido ao desafio enfrentado

pelas empresas com a presença de partículas finas e ultrafinas durante o beneficiamento de minérios. A reologia pode ser definida como sendo a ciência que estuda a deformação e escoamento de materiais quando o mesmo é submetido à ação de uma força (LUZ; SAMPAIO; FRANÇA, 2010).

A definição de viscosidade para um fluido consiste em uma maior ou menor capacidade que o mesmo tem em resistir à deformação ao sofrer esforços de escorregamento. Em tratamento de minérios este fluido é constituído basicamente por minério e água, denominado polpa (LUZ; SAMPAIO; FRANÇA, 2010).

Devido aos diferentes tipos de comportamento reológico de polpas, existem modelos matemáticos para realizar o ajuste das curvas, como o modelo de Herschel-Bulkley apresentado na Equação 1 (BOGER, 2013; SOFRÁ e BOGER, 2011):

$$\tau = \tau_0 + K_h \dot{\gamma}^{n_h} \quad (1)$$

Onde,

τ = tensão de cisalhamento (Pa); τ_0 = tensão de cisalhamento inicial (Pa); K_h e n_h = índices de consistência (Pa.s) e comportamento (Pa.s) de Herschel-Bulkley.

O processo de floculação é baseado na ação de um polímero, solúvel em água, o qual é denominado floculante, onde o mesmo promoverá a agregação de partículas finas e ultrafinas gerando a formação de flocos por meio de fenômenos físico-químicos.

Existem algumas características que são levadas em consideração para a classificação e escolha adequada de um floculante, como sua origem, carga elétrica e peso molecular. Sendo assim, os floculantes podem ser: sintéticos, modificados ou naturais; catiônicos, aniônicos ou neutros e baixo, médio ou elevado peso molecular. Trabalhos da literatura citados por Trampus (2019), como Mierczynska-Vasilevet et al. (2013) e Parsapour et al. (2014), relatam que o aumento do peso molecular dos polímeros floculantes reduz a densidade dos flocos, devido ao aumento na quantidade de água intraflocular, enquanto polímeros com peso molecular relativamente menor podem produzir flocos de maior densidade, pois aprisionam na sua estrutura menor quantidade de água. A dosagem dos polímeros também tem grande influência nas propriedades dos flocos formados e, conseqüentemente, na sua eficiência de desaguamento (PARSAPOUR et al., 2014). Entretanto, a presença dos polímeros também pode influenciar na reologia das polpas espessadas, uma vez que promove o aumento da viscosidade e aprisionamento de parte da água do sistema, responsável pelo escorregamento das partículas da polpa. Assim, o uso de floculantes influencia no comportamento reológico da polpa, além de impactar na velocidade de sedimentação das partículas e agregação, podendo promover uma melhora no processo de filtragem e qualidade da água de processo.

4. Materiais e Métodos

4.1 Materiais

Neste trabalho foi estudada uma polpa de minério de ferro da região do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais.

A agregação das partículas para aumentar a eficiência do desaguamento foi feita com uso de reagentes sintético e natural, que foram o R1050, da Basf (poliacrilamida com elevado peso molecular), e o amido de batata, resíduo proveniente de uma unidade de processamento em Minas Gerais.

4.2 Métodos

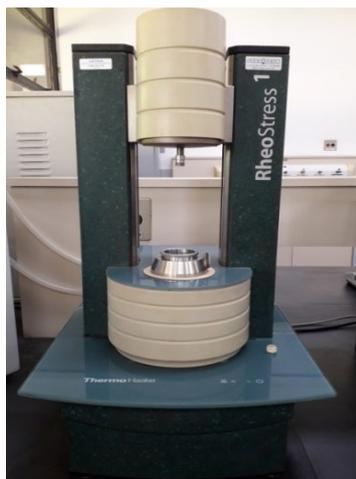
4.2.1 Preparo das amostras

As amostras foram preparadas por Marina Martins, aluna de mestrado do Programa de pós-graduação em Engenharia de Minas. Duas amostras foram preparadas contendo 20% de sólidos, variando o uso dos floculantes R1050 e amido de batata, com dosagem de 30 g/t, enquanto as outras duas amostras continham 68 e 72% de sólidos sem a presença de floculantes.

4.2.2 Caracterização reológica

Em uma caracterização reológica a viscosidade de um fluido define-se como sendo a capacidade que o mesmo tem de sofrer deformação quando submetido a esforços de escoamento, como supracitado na revisão de literatura. É sabido que a tensão limite de escoamento é uma propriedade reológica que influencia no processo de bombeamento de polpas. Sendo o τ_0 associado diretamente à estabilidade da suspensão em relação ao processo de sedimentação das partículas, sendo um parâmetro manipulável com o auxílio de estudos reológicos, tendo como objetivo retardar a sedimentação em caso de parada de bombeamento, e assim evitando possíveis entupimentos (FERREIRA et al., 2005). Levando em consideração que o material passa a assumir um comportamento de um fluido, quando submetido a tensões de cisalhamento acima de τ_0 , ou seja, quando o material inicia o processo de escoamento.

A tensão limite de escoamento (τ_0) foi determinada para o sedimento de topo e de fundo da proveta, utilizando-se o reômetro RheoStress 1 da Haake, e o rotor Vane (Figura 1). A metodologia experimental foi baseada nos estudos de Boger (2009, 2013), os quais relatam que a utilização do rotor Vane para determinação da τ_0 , impondo-se uma baixa rotação constante, é bem similar ao obtido pela curva de fluxo, além de ser utilizado para eliminar os efeitos de deslizamento, e aplicável às suspensões minerais. Assim sendo, nesse estudo, a τ_0 foi obtida por meio de ambas as técnicas: método direto e por regressão com base nos dados da curva de fluxo. No método direto, a tensão é avaliada em função do tempo, atingindo um valor de máximo, que é quando o material escoar, correspondendo a τ_0 .



(a)



(b)

Figura 1. Reômetro RheoStress 1 (a), rotor Vane com duas pás (b), utilizados na caracterização reológica.

O ajuste dos dados da curva de fluxo foi realizado pelo modelo de Herschel-Bulkley (Equação 1). No procedimento experimental, primeiramente, a τ_0 do sedimento estruturado foi analisada aplicando uma deformação constante de 1 rpm por 180 s, sendo referida como τ_0 estática. Após isso, o sedimento foi submetido a uma taxa de cisalhamento constante de 100 s^{-1} por um período de 300 s, a fim de destruir a estrutura dos flocos e liberar a água contida. Esse sedimento tem seu ponto de fluidez referido como τ_0 dinâmica, e foi analisado por duas formas distintas: a primeira igual a anterior, e posterior a isso, realizou-se uma curva de fluxo variando a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) de 100 a $0,01 \text{ s}^{-1}$, com 10 pontos por década, e cada ponto obtido em um intervalo máximo de 5 min.

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterização reológica

Com base nos estudos de análise granulométrica as amostras apresentaram 90% de partículas inferiores a $77,47 \mu\text{m}$, além de aproximadamente 22% apresentarem granulometria inferior a $20 \mu\text{m}$, indicando um rejeito fino (MARTINS, 2022).

Outro estudo relevante realizado por Martins (2022), consistiu na análise de carga superficial resultante, onde verificou-se que a superfície do rejeito apresentou carga residual negativa para toda faixa de pH em estudo, isto para amostras na presença e na ausência de reagentes, ou seja, o que propiciou a interação polímero-partículas. Porém, com eletronegatividades distintas de acordo com os reagentes utilizados, tendo o Amido um comportamento constante a partir de $\text{pH} = 6,5$, e indicou melhor interação do R1050 (poliacrilamida) com as partículas. O aumento do pH gerou um aumento de cargas negativas, indicando um pH neutro mais favorável.

A partir dos dados supramencionados, foi possível correlacionar com os resultados de reologia analisados no laboratório de separação sólido-líquido do CETEM.

Nas Figuras 2a, b, c e d são apresentados os gráficos de tensão em função da taxa de cisalhamento. Observa-se nas Figuras 2a e b que o amido de batata e o R1050 propiciaram uma curva com perfil similar, com $\tau_0 = 5,5$ Pa e $\tau_0 = 3,1$ Pa, respectivamente. Esta pequena diferença pode ser explicada com base nas interações polímero-partícula (JARVISA et al., 2005). Contudo, para melhor compreensão é necessária a elucidação de suas estruturas e características. Segundo Boger (2009, 2013) e Sofrá e Boger (2002) as propriedades de escoamento variam significativamente com a concentração de sólidos. Isto é evidenciado nas Figuras 2c e d onde se tem 68 e 72% de teor de sólidos sem reagentes, o que impacta no aumento de τ_0 , sendo 21 Pa e 101 Pa, respectivamente, associado à concentração de sólidos na zona de compactação do sedimento (FRANÇA; BISCAIA e MASSARANI, 1999). Os resultados de reologia corroboram com a análise de cargas superficiais resultantes, uma vez que o sistema contendo R1050 apresentou menor τ_0 . Os valores R em torno de 0,99 mostram um bom ajuste para o modelo de Herschel-Bulkley. Também foi possível observar que todos apresentaram um índice de comportamento $n > 1$, ou seja, viscosidade diretamente proporcional à taxa de cisalhamento, configurando um fluido dilatante.

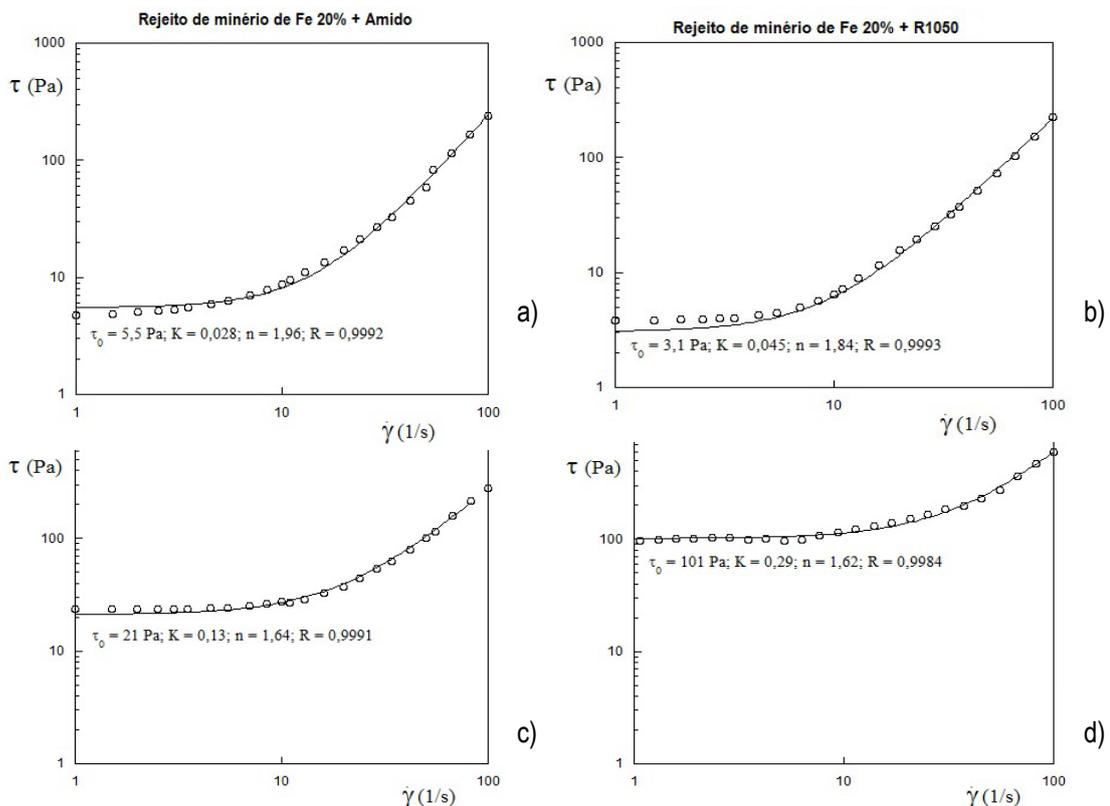


Figura 2. Rejeito de minério de ferro) a) 20% sólidos + amido de batata; b) 20% sólidos + R1050; c) 68% de sólidos sem reagente; d) 72% de sólidos sem reagente.

6. Conclusões

Os floculantes utilizados apresentaram similaridade na interação com o rejeito de minério de ferro, além de ter sido verificado o impacto do teor de sólidos e a ausência de reagentes em τ_0 , uma vez que a amostra contendo 72% de sólidos e ausência de reagentes apresentou $\tau_0 = 101$ Pa. Com a análise de cargas superficiais resultantes foi possível verificar um aumento de cargas negativas para pH mais elevado, com o R1050 apresentando um pouco melhor com as partículas frente ao uso do Amido de batata, o que corrobora com os resultados de reologia. Com a caracterização reológica também se verificou um bom ajuste da curva através do modelo de Herschel-Bulkley, e que todos os sistemas avaliados apresentaram viscosidade diretamente proporcional a taxa de cisalhamento. Além disso, é clara e urgente a necessidade da redução no consumo de água no setor mineral, bem como a aplicação crescente de tecnologias que permitam o reuso da água de processo.

7. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações pela concessão da bolsa de pesquisa (Santos, S.C.S.M.) no âmbito do Programa de Capacitação Institucional e pelo aporte financeiro ao projeto.

8. Referências Bibliográficas

FRANÇA, S.C.A.; BISCAIA, JR.; E.C.; MASSARANI, G. **Study of batch sedimentation simulation - establishment of constitutive equations**. Powder Technology, v. 101, p. 157-164, 1999.

JARVISA, P.; JEFFERSONA, B.; GREGORYB, J.; PARSONS, S.A. **A review of floc strength and breakage**. Water Research, v. 39, p. 3121-3137, 2005.

LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.A. **Tratamento de Minérios** 2010. 5.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. 932p.

MARTINS, M. **Efeito de floculantes no espessamento e reologia de polpas de rejeito de minério de ferro**. 2022. Dissertação em fase de publicação (Mestrado) Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas.

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

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

SOFRÁ, F.; BOGER, D.V. Rheology for thickened tailings and paste – history, state-of-the-art and future directions. In: INTERNATIONAL SEMINAR ON PASTE AND THICKENED TAILINGS (PASTE 2011), 14, 2011. Perth. Proceedings of Paste 2011. Perth: Australian Center for Geomechanics, 2011, p. 121-134.

TRAMPUS, B.C.; FRANÇA, S.C.A. **Rheology applied to the environmental management of mineral tailings: focus on safer disposal and water reuse**. REM, Int. Eng. J., v.72(2), p.301-306, 2019.

Estudos de concentração de pirocloro em amostras de carbonatitos intemperizado

Pyrochlore concentration studies in weathered carbonatite samples

Thalia Lopes de Sousa

Bolsista PCI, Eng. de Minas, B.Sc.

Elves Matiolo

Supervisor, Eng. de Minas, D. Sc.

Resumo

Um fluxograma genérico para a concentração de pirocloro, os circuitos empregados utilizam dois fluxos diferentes para a etapa de flotação, denominados como “grossos” ($P_{80} > 74 \mu\text{m}$) e “finos” ($P_{80} < 74 \mu\text{m}$). Neste estudo, a concentração de pirocloro, por flotação em células mecânicas foi avaliada para ambos os fluxos e o melhor resultado foi obtido com a fração fina sem separação magnética, que apresentou teor de Nb_2O_5 de 23,8%.

Palavras-chave: pirocloro; flotação; carbonatito.

Abstract

A generic flowchart for the concentration of pyrochlore, the circuits used use two different flows for the flotation stage, called “coarse” ($P_{80} > 74 \mu\text{m}$) and “fine” ($P_{80} < 74 \mu\text{m}$). In this study, the concentration of pyrochlore by flotation in mechanical cells was evaluated for both flows and the best result was obtained with the fine fraction without magnetic separation, which showed a Nb_2O_5 content of 23.8%.

Key words: pyrochlore; flotation; carbonatite.

1. Introdução

As três maiores minas de nióbio em operação no mundo respondem por cerca de 99% da produção total de concentrados de pirocloro. Duas delas estão localizadas no Brasil - Araxá (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração-CBMM) e Catalão (CMOC Brasil), enquanto a outra está no Canadá (Saint-Honoré, Niobec) (GIBSON, KELEBEK, & AGHAMIRIAN, 2015a; GIBSON, KELEBEK, AGHAMIRIAN, & YU, 2015b). Em relação aos aspectos geológicos desses três depósitos, todos eles estão associados a rochas carbonatíticas. Em Araxá, o concentrado de pirocloro é obtido através do beneficiamento do material intemperizado que resulta do enriquecimento do carbonatito original. Os minerais da ganga são óxidos de ferro, fosfatos, ilmenita, barita, monazita e quartzo (OLIVEIRA, SARAIVA, PIMENTA, & OLIVEIRA, 2001). Na operação Niobec, no Canadá, a mineração e o beneficiamento do minério de pirocloro estão nos carbonatitos primário (GIBSON et al., 2015a) enquanto em Catalão, os concentrados de pirocloro vêm do material intemperizado e da rocha fresca (SILVA, GONÇALVES, RUFINO, MORINIGO, & SOUZA, 2017). A principal diferença em termos de composição mineralógica entre o material intemperizado e a rocha fresca é o considerável teor de minerais carbonáticos, em especial calcita, dolomita e ankerita, além de sulfetos (MITCHELL, 2015).

A prática atual de beneficiamento tanto do material intemperizado quanto da rocha primária é dominada por flotação (LIU et al., 2019). O processo de concentração envolve várias etapas de processamento, incluindo moagem, deslamagem, flotação reversa (silicatos, carbonatos e sulfetos), separação magnética e flotação de pirocloro em condições ácidas (FAUCHER & DESSUREAUX, 1960; ESPINOSA-GOMEZ, FINCH, & LAPLANTE, 1987; FILHO, RIFFEL, & SOUSA, 2001; GIBSON et al., 2015a; LIU et al., 2019).

A flotação direta de pirocloro sem pré-flotação de carbonato ou silicato é aplicada apenas na planta industrial de Araxá. Isso é possível porque a maioria dos minerais carbonáticos, especialmente calcita, são lixiviados por um processo natural de intemperismo e o teor de silicatos no minério é inferior a 4%, o que não causa diluição do concentrado de pirocloro (FILHO et al., 2001). Na unidade de Niobec, após a britagem e moagem, é realizada a flotação de carbonatos na qual 30% da massa é removida como concentrado carbonático. A fração afundada da pré-flotação de carbonato alimenta a flotação rougher de pirocloro em pH ácido (< 3) seguido por 5 estágios de limpeza. A espuma do último estágio cleaner não contém apenas pirocloro, mas também alguns minerais sulfetados, como pirita e pirrotita, que são removidos por flotação reversa usando amil xantato de potássio (PAX) como coletor (CHEHREH CHELGANI, 2013). A recuperação de nióbio em todas as três operações varia entre 50% - 60% e os concentrados finais analisam entre 44% - 65% de Nb₂O₅ (BULATOVIC, 2010; GIBSON et al., 2015a; CHEHREH CHELGANI, HART, BIESINGER, MAROIS, & OURRIBAN, 2014).

2. Objetivos

O objetivo geral foi avaliar a viabilidade técnica de concentração de pirocloro contido em uma amostra de minério intemperizado de nióbio de um depósito localizado em Minas Gerais (MG).

Os objetivos específicos são:

- Caracterização tecnológica das amostras de minério;
- Estudos de cominuição;
- Estudos de deslamagem;
- Estudos de flotação de pirocloro.

3. Materiais e Métodos

3.1. Amostras de minério

Foi recebida uma amostra composta por seis furos de sonda, com teor médio de Nb_2O_5 de 1,8% de um depósito localizado no estado de Minas Gerais.

3.2. Fluxograma de processo

Como a amostra é bastante intemperizada, o teor de carbonatos é muito baixo, além disso, o teor de sílica analisado também foi baixo (1%), foi considerada a flotação direta de pirocloro. A figura 1 mostra o fluxograma adotado neste estudo, considerando as operações unitárias de britagem, moagem, separação magnética de baixo campo, deslamagem e por fim flotação de pirocloro.

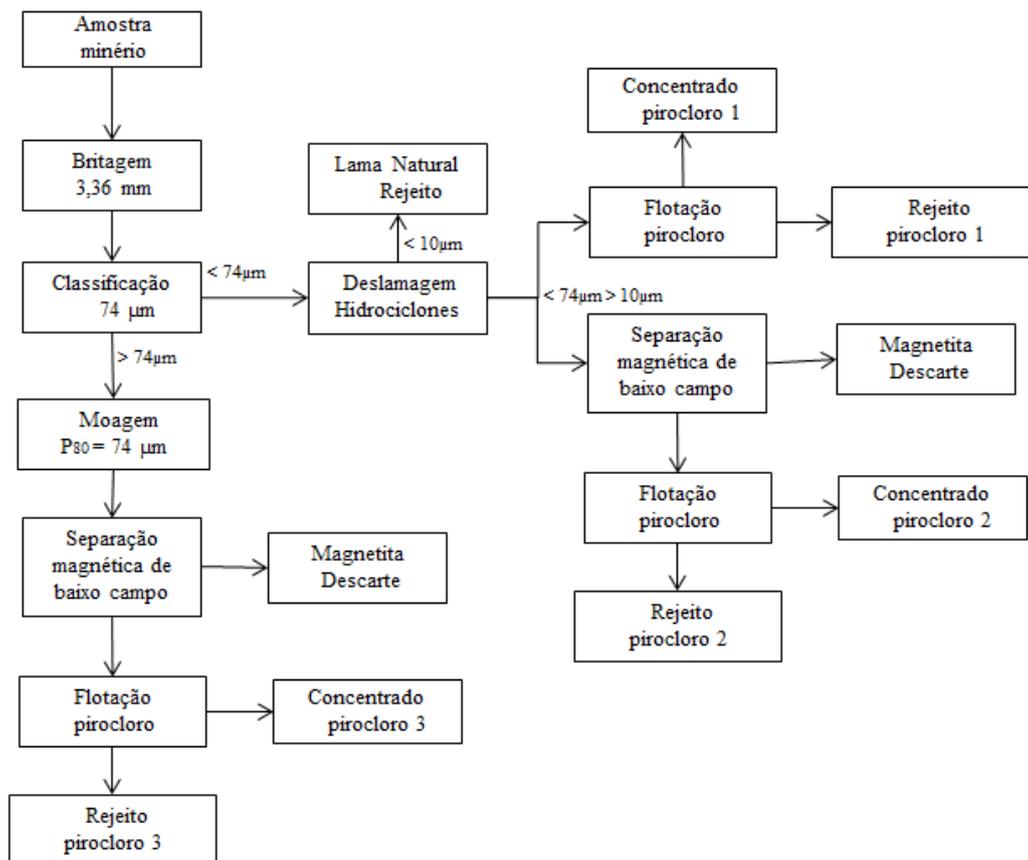


Figura 1. Fluxograma adotado no processo.

Foram adotados três processos diferentes: O primeiro com a amostra abaixo de 74 μm , sem separação magnética. O segundo fluxo utilizou a mesma amostra passante em 74 μm , e nesta foi feita separação magnética de baixo campo. O terceiro fluxo utilizou o material passante em 74 μm e foi feita separação magnética.

3.3. Análises químicas e mineralógicas

As análises químicas das amostras, tanto para efeitos de caracterização quanto das amostras resultantes dos ensaios de processo, foram realizadas através da técnica de fluorescência de Raios X analisando os seguintes compostos: Nb_2O_5 , P_2O_5 , CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO e TiO_2 .

Os estudos de caracterização mineralógica foram realizados nos laboratórios do CETEM.

3.4. Ensaios de britagem e preparação da amostra

Foram realizados ensaios sucessivos até a obtenção de um produto 100% 3,36 mm. Os produtos foram homogeneizados e separados em alíquotas de 20 kg e utilizados para os ensaios posteriores, juntamente com as alíquotas produzidas na etapa de preparação das amostras.

3.5. Deslamagem

Os ensaios de deslamagem foram realizados utilizando hidrociclones da Weir ou AKW de 40 mm de diâmetro da parte cilíndrica e diâmetro

3.6. Ensaios de moagem

Os ensaios de moagem foram realizados em moinhos cilíndricos de barras. Os ensaios de moagem foram realizados com amostra do minério até obtenção de produto moído com P_{80} da ordem de 50 μm .

3.7. Separação magnética de baixo campo

A separação magnética de baixa intensidade foi realizada em um separador magnético de tambor rotativo INBRAS/Eriez modelo WDL-8. O campo magnético aplicado foi de 1000 G regulado através do ajuste da corrente elétrica.

3.8. Ensaios de flotação de pirocloro em escala de bancada

Os ensaios foram realizados em uma máquina de flotação de bancada Denver modelo D12. Após cada ensaio os produtos da flotação foram secos, filtrados e pesados. Após isso as amostras foram quarteadas e uma alíquota de cada amostra foi enviada para análise química e DRX, e o restante foi para o arquivo.

O pH foi ajustado para aproximadamente 2,5 com HCl e ácido fluossilícico, e a flotação foi realizada até o esgotamento da espuma, entre 5 e 7 minutos.

O DRX de três concentrados desta amostra mostrou porcentagem de pirocloro na amostra e teor de Nb_2O_5 de, respectivamente 27% e 15,6% (Figura 4a), 21,9% e 14,2% (Figura 4b) e 33,5 com teor de 18,8% (Figura 4c).

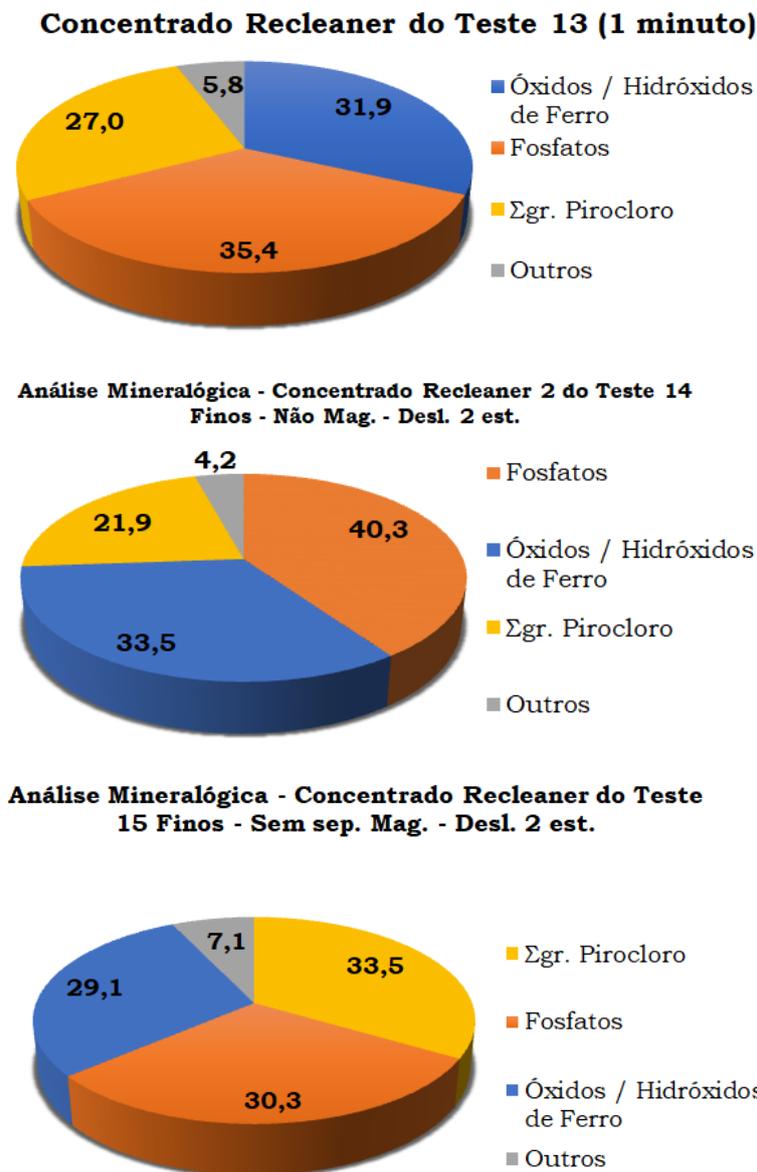


Figura 4. Gráfico do DRX dos testes 13 (a), 14 (b) e 15 (c).

5. Conclusões

Os testes mostraram que a melhor condição para recuperação de Nb_2O_5 desta amostra se deu pela fração fina (<74 μm) sem realizar separação magnética, resultando em um teor máximo de 23,8% de Nb_2O_5 . Os resultados também mostraram que dosagens menores de reagentes, especificamente umectante e coletor, resultaram em teores melhores de Nb_2O_5 e teores menores de Fe_2O_3 nos concentrados finais de flotação.

Embora se tenha chegado a teores acima de 20% de Nb_2O_5 partindo de um teor inicial de 1,8, ainda é necessário que sejam feitos mais testes a fim de alcançar teores próximos de 50% no concentrado e menor que 1% no rejeito.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CETEM/MCTI pela estrutura e suporte para a execução deste estudo e auxílio nas análises químicas da coordenação de análises mineralógicas (COAMI). Ao CNPq pelo suporte para execução deste estudo e pela bolsa concedida.

7. Referências Bibliográficas

BULATOVIC, S. (2010). Handbook of flotation reagents: Chemistry. Theory and Practice. Flotation of niobium, vol. 2. 111-125. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53082-0.00022-6>.

CHEHREH CHELGANI, S. (2013). Study on the surface chemistry behavior of pyrochlore during froth flotation. Eletronic Thesis and Dissertation Repository. 1675. The University of West Ontario. <https://ir.lib.uwo.ca/etd/1675>.

CHEHREH CHELGANI, S.; HART, B.; BIESINGER, M.; MAROIS, J. & OURRIBAN, M. (2014). Pyrochlore surface oxidation in relation to matrix Fe composition: A study by X-ray photoelectron spectroscopy. Minerals Engineering, vol. 55, 165-171. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.016>.

ESPINOSA-GOMEZ, R.; FINCH, J.A. & LAPLANTE. A.R. (1987). Effects of the type of water on the selective flotation of pyrochlore from Niobec. Colloids and Surfaces, 26, 333-350. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(87\)80125-7](https://doi.org/10.1016/0166-6622(87)80125-7).

FAUCHER, R.J.A. & DESSUREAUX, S. (1960). Flotation of niobium-bearing minerals. United States Patent Office, 2,959,281.

FILHO, A.I.; RIFFEL, B.F. & SOUSA, C.A.F. (2001). Some aspects of the mineralogy of CBMM niobium deposits and mining and pyrochlore ore processing. International symposium niobium. The Metallurgy Society of AIME. Orlando. FL. USA. P.13.

GIBSON, C.E.; KELEBEK, S. & AGHAMIRIAN, M. (2015a). Niobium oxide mineral flotation: A review of relevant literatute and the current status of industrial operations. International Journal of Mineral Processing. 137. 82-97. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.02.005>.

GIBSON, C.E.; KELEBEK, S.; AGHAMIRIAN, M. & YU, B. (2015b). Flotation of pyrochlore from low gradecarbonatite gravity tailings with benzohydroxamic acid. Minerals Engineering, 71, 97-104. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.11.006>.

MITCHELL, R.H. (2015). Primary and secondary niobium mineral deposits associated with carbonatites. Ore geology reviews, Volume 64, 626-641. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2014.03.010>.

OLIVEIRA, J.F.; SARAIVA, S.M.; PIMENTA, J.S. & OLIVEIRA, A.P.A. (2001). Kinetics of pyrochlore flotation from Araxá mineral deposits. Minerals Engineering, vol. 14. Issue 1. 99-105. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00163-1](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00163-1).