

ANAIS



XXXII JIC VIII JIDTI



**XXXII Jornada de Iniciação Científica e
VIII Jornada de Iniciação em
Desenvolvimento Tecnológico e Inovação**



8 e 9 de agosto



*Rio de Janeiro
CETEM - Centro de Tecnologia Mineral*

CETEM
CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÃO

GOVERNO FEDERAL
BRASIL
UNIÃO E RECONSTRUÇÃO

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Luiz Inácio Lula da Silva

Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÕES

Luciana Santos

Ministra de Estado

Luis Manuel Rebelo Fernandes

Secretário Executivo

Isa Assef dos Santos

Subsecretária de Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Silvia Cristina Alves França

Diretora

Maurício Moutinho da Silva

Coordenador de Administração - COADM

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Coordenadora de Planejamento, Gestão e Inovação - COPGI

Paulo Fernando Almeida Braga

Coordenador de Processamento e Tecnologias Mineraias - COPTM

Marisa Nascimento

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA

Leonardo Luiz Lyrio da Silveira

Coordenador de Rochas Ornamentais - CORON

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Mineraias - COAMI

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

**XXXII JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E
VIII JORNADA DE INICIAÇÃO EM
DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO E
INOVAÇÃO**

32 anos incentivando novos talentos para o setor mineral

Rio de Janeiro, 08 e 09 de agosto de 2024.

Copyright © 2024 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 INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

Coordenador

Dr. Luiz Carlos Bertolino

Membros

Elton Souza dos Santos
Thatyana Pimentel Rodrigo de Freitas

COMISSÃO EXTERNA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

Dr. Werlem Holanda (UERJ)
Dr. Eduardo Augusto de Carvalho (NUCLEP)
MSc. Renata da Matta dos Santos (INEA)
Dra. Fernanda Arruda (UFRJ)
Dr. Marcelo Borges Mansur (UFRJ)
Dr. José Antônio Sena (IBGE)
Dra. Daniela Gomes Horta (UNIFAL)
Dr. Carlos Peiter (Pesquisador aposentado do CETEM)

DIGITAÇÃO

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

EDITORACÃO

Valéria Cristina de Souza

ARTE GRÁFICA

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>

CIP – Catalogação na Publicação

J82

Jornada de Iniciação Científica (32.: 2024: Rio de Janeiro, RJ)
Anais da XXXII Jornada de Iniciação Científica e VIII Jornada de Iniciação
em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação [recurso eletrônico] / Luiz
Carlos Bertolino (coord.). – Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2024.

294p.

ISBN 978-65-5919-075-1

I. Ciência e Tecnologia. 2. Pesquisa. I. Centro de Tecnologia Mineral.
II. Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (8.: 2024:
Rio de Janeiro, RJ) III. Bertolino, Luiz Carlos. (coord.). IV. Título.

CDD 509.81

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

PREFÁCIO

É com satisfação que apresentamos os Anais da XXXII Jornada de Iniciação Científica e VIII Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (XXXII JIC & VIII JIDTI), promovidas pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) nos dias 08 e 09 de agosto de 2024, foram, realizadas de forma presencial e on-line transmitidas para o público por meio do canal do CETEM, no YouTube. São 54 trabalhos científicos abrangendo as mais diversas áreas do conhecimento relacionadas ao tratamento, beneficiamento e caracterização química e mineralógica de minérios e de rejeitos da mineração, hidrometalurgia e bioprocessos, diagnósticos da mineração (avaliação do ciclo de vida e toxicologia), tecnologias ambientais e tecnologias para o desenvolvimento sustentável, entre outros. Os mais de 50 autores envolvidos nesses trabalhos mostram a importância do desenvolvimento científico, com foco na inovação tecnológica para o setor minerometalúrgico, o que está de acordo com a missão institucional do CETEM.

Durante a XXXII JIC & VIII JIDTI, as pesquisas realizadas pelos bolsistas de IC, IT e estagiários no CETEM foram divulgadas à comunidade na forma de comunicações orais públicas, constituindo-se num mecanismo de socialização do conhecimento e de aprimoramento das pesquisas, por meio das arguições realizadas pelos membros da banca, a qual foi composta pelos professores e pesquisadores Dr. Werlem Hollanda (UERJ), Dr. Eduardo Augusto de Carvalho (NUCLEP), MSc. Renata da Matta dos Santos (INEA), Dra. Fernanda Arruda Nogueira (UFRJ), Dr. Marcelo Borges Mansur (UFRJ), Dr. José Antônio Sena (IBGE), Dra. Daniela Gomes Horta (UNIFAL), Dr. Carlos Cesar Peiter (Pesquisador aposentado do CETEM).

Os bolsistas foram oriundos das seguintes instituições de ensino do estado do Rio de Janeiro e do Espírito Santo: Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Universidade Federal Fluminense (UFF), Uniniversidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (Cefet/RJ), Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro (UNIRIO) e Faculdade Souza Marques (FSM).

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

DESTAQUE DOS DESTAQUES

BOLSISTA	LUCAS MARQUES PALERMO DE AGUIAR.
TRABALHO	PISO FORMADO POR RESÍDUOS DO MÁRMORE BEGE BAHIA E RESINA COM CIRCUITO BASEADO EM SENSOR PIEZZO PARA GERAÇÃO DE ENERGIA.
ORIENTADORES	ROBERTO CARLOS DA CONCEIÇÃO RIBEIRO E MARCELI DO NASCIMENTO DA CONCEIÇÃO.

DESTAQUE INICIAÇÃO CIENTÍFICA (PIBIC)

BOLSISTA	EVELLYN JUVÊNCIO CONCEIÇÃO ORTEGA.
TRABALHO	VALIDAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL NAS MATRIZES PEIXE E SEDIMENTO.
ORIENTADORES	ZULEICA CARMEM CASTILHOS E LÍLLIAN MARIA BORGES DOMINGOS.

DESTAQUE INICIAÇÃO TECNOLÓGICA (PIBITI)

BOLSISTA	BRUNNA RODRIGUES BARRESI MELLO.
TRABALHO	ESTUDO DOS EFEITOS DO FOGO NO GNAISSE FACOIDAL DO PEDESTAL DO MONUMENTO A PEDRO ÁLVARES CABRAL.
ORIENTADORES	MARCELLE LEMOS AMORIM DE CERQUEDA, NURIA FERNÁNDEZ CASTRO E ROBERTO CARLOS DA CONCEIÇÃO RIBEIRO.

DESTAQUE ESTAGIÁRIO

BOLSISTA	MANUELLA DE LIMA RIBEIRO.
TRABALHO	PRODUÇÃO DE CORAIS ARTIFICIAIS CONTENDO RESÍDUOS DE CALCÁRIO MARINHO E ARGILA COMERCIAL.
ORIENTADORES	NURIA FERNÁNDEZ CASTRO E MARCELI DO NASCIMENTO DA CONCEIÇÃO.

DESTAQUE INICIAÇÃO CIENTÍFICA OUTRAS AGÊNCIAS

BOLSISTA	LAHÍS MENON DE ALMEIDA
TRABALHO	VARIABILIDADE DE RESÍDUOS E RESINAS NA PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL DE ROCHAS AGLOMERADAS: UMA ANÁLISE DOS PROCESSOS E ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO.
ORIENTADORA	MÔNICA CASTOLDI BORLINI GADIOLI.

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

Dra. Silvia Cristina Alves França
Diretora do CETEM

Dr. Luiz Carlos Bertolino
Coordenador do Programa Institucional PIBIC e PIBITI

A INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS OPERACIONAIS NA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE BOLHAS (DTB) EM SISTEMA TRIFÁSICO DE FLOTAÇÃO POR ANÁLISE DE IMAGEM

THE INFLUENCE OF OPERATIONAL VARIABLES ON THE DISTRIBUTION OF BUBBLE SIZE (DTB) IN A THREE-PHASE FLOTATION SYSTEM BY IMAGE ANALYSIS

Aline Silva Costa

Aluno de Graduação em Química industrial, 3º período
Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: setembro de 2023 a agosto de 2024
Aline_costa510@eq.ufjf.br

Hudson Jean Bianquini Couto

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

Luiz Felipe Alves dos Santos

Coorientador, Engenheiro de Minas, B.Sc.
lfsantos@cetem.gov.br

RESUMO

Uma das maiores dificuldades na área de processamento mineral é a recuperação de partículas finas por flotação convencional. Neste contexto, a distribuição do tamanho de bolha (DTB) é uma variável crucial pra solucionar esse problema já que ela proporciona uma melhor eficiência na coleta e no transporte das partículas, podendo ser afetada por outras variáveis do processo. Desta forma, o presente trabalho avaliou a influência da velocidade de rotação e vazão de ar na distribuição do tamanho de bolha em uma célula de flotação *Magotteaux* em sistema trifásico para uma dosagem de 20 mg/L de espumante Senfroth 6005. As imagens das bolhas foram capturadas usando o equipamento *Anglo Platinum Bubble Sizer* (APBS), sendo em seguida analisadas por meio de dois softwares distintos o *ImageJ* e APBS. Os resultados obtidos pelos respectivos softwares demonstraram que o a rotação de 800 rpm apresenta uma distribuição de tamanho de bolha mais favorável com o menor $d_{3,2}$ de 0,4 mm e que vazão de ar de 3 L/min resultou na distribuição de bolha mais eficiente com o menor $d_{3,2}$ de 0,4 mm. Ao comparar os dois softwares o APBS detectou faixas de diâmetros médio de Sauter menores enquanto o *ImageJ* permitiu um maior controle no processamento das imagens. Faz-se necessário mais estudos com o objetivo de entender melhor o comportamento das bolhas com esse material.

Palavras-chave: variáveis operacionais, sistema trifásico, flotação.

ABSTRACT

One of the biggest difficulties in the area of mineral processing is the recovery of fine particles by conventional flotation. In this context, bubble size distribution (DTB) is a crucial variable to solve this problem as it provides better efficiency in particle collection and transport, and can be affected by other process variables. Thus, the present work evaluated the influence of rotation speed and air flow on the bubble size distribution in a Magotteaux flotation cell in a three-phase system for a dosage of 20 mg/L of Senfroth 6005 sparkling wine. The images of the bubbles were captured using the Anglo Platinum Bubble Sizer (APBS) equipment, and then analyzed using two different software programs, ImageJ and APBS. The results obtained by the respective software demonstrated that the rotation of 800 rpm presents a more favorable bubble size distribution with the smallest $d_{3,2}$ of 0.4 mm and that an air flow of 3 L/min resulted in the most efficient bubble distribution. Wwith the smallest $d_{3,2}$

of 0.4 mm. When comparing the two software, APBS detected bands of smaller Sauter mean diameters while ImageJ allowed greater control in image processing. More studies are needed to better understand the behavior of bubbles with this material.

Keywords: operational variables, three-phase system, flotation.

1. INTRODUÇÃO

O beneficiamento mineral consiste em um conjunto de operações que visam aumentar o teor dos minerais de interesse. Atualmente, a flotação é o principal método de concentração desses minerais, na qual é definida por um processo físico-químico de separação de partículas em uma suspensão pela adesão de bolhas de ar (RUBIO et al., 2002).

Contudo, uma das maiores dificuldades na área de processamento mineral é a recuperação de partículas finas por flotação convencional. Estima-se que milhões de toneladas de minerais são perdidas nas frações finas. Isso ocorre, principalmente devido à baixa probabilidade de colisão e adesão entre partículas e bolhas (SUBRAHMANYAM; FORSSBERG, 1990).

Neste contexto, uma alternativa para contornar esse problema seria determinar uma extensa variação na distribuição do tamanho das bolhas (DTB) dentro de uma célula de flotação, pois elas são parâmetros importantes nesse processo, uma vez que influenciam na eficiência da coleta e do transporte de partículas. Sendo o seu controle crucial para maximizar a seletividade da flotação que poderá ser ajustado por meios de variáveis operacionais tal como a vazão de ar, rotação e pela a adição de soluções de tensoativos (AQUINO et al., 2004).

Nos últimos anos, diversos autores (AQUINO et al., 2004; FINCH e DOBBY, 2002; GRAU et al., 2005; RODRIGUES e RUBIO,2003) reportaram métodos utilizados na determinação e no controle DTB, tais como: o uso de correlações fluidodinâmicas, medidas de eletro-resistividade, difração laser e análise de fotografias. Os métodos fotográficos em combinação com o processamento de imagens digitais mostram ser uma solução promissora para medições de tamanho de bolha em sistemas trifásicos.

2. OBJETIVO

Este presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da rotação e da vazão de ar na distribuição de tamanho de bolha em sistema trifásico e determinar a melhor condição dessas variáveis operacionais para estudos posteriores com o mesmo minério, determinar o diâmetro médio de Sauter (D_{32}) obtidos em sistema trifásico e comparar os softwares APBS e *ImageJ* quanto o seu processamento das imagens resultados obtidos.

3. METODOLOGIA

3.1 Amostra e Reagentes

Para a execução desse estudo foi utilizado um rejeito *rougher +scavenger* proveniente de uma planta de beneficiamento mineral de cobre. Foi realizada a caracterização mineralógica (DRX) e caracterização física (granulometria e picnometria). O espumante senfroth 6005 (1%) e o coletor senkol 2 (0,2%) foram utilizados durante os testes de flotação. Para o ajuste de pH foi adicionado a célula de flotação uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 5%.

3.2 Teste de Flotação

Os testes foram conduzidos utilizando uma célula mecânica *Magotteaux* modelo FM001, disponível no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), equipada com uma cuba de acrílico de 3L, a qual foi acoplada a um agitador mecânico. Antes da etapa de flotação, foi condicionada uma alíquota de 1kg da amostra com coletor Senkol 2 de dosagem de 7 g/t por 2 minutos, seguido do Senfroth 6005 a uma dosagem de 20 mg/L por 1 minuto. Posteriormente, o pH foi

ajustado para 10,5 com uma solução de NaOH a 5%. Os testes foram realizados em duas etapas distintas, cada uma variando uma condição operacional específica. Na primeira etapa, foram testadas as velocidades de rotação de 600, 800 e 1000 rpm, controlada através do painel do equipamento, enquanto a vazão de ar foi mantida constante em 3L/min. Na segunda etapa, testou-se a vazão de ar de 1, 2, 3 e 4 L/min, utilizando rotação com a melhor distribuição de tamanho de bolha da etapa anterior.

3.3 Captura das Imagens

Para captura e visualização das bolhas durante os testes de flotação foi utilizado o equipamento *Anglo Platinum Bubble Sizer* (APBS) comercializado pela empresa Stone Three Mining (África do Sul). As bolhas foram fotografadas com auxílio da câmera digital Canon, modelo *Power Shot S95*.

3.4 Análise e Processamento de Imagens

Foram escolhidas, no mínimo, três imagens de cada ensaio para serem analisadas e processadas por meio dos softwares *ImageJ* e o *Bubble sizer* (APBS). O *ImageJ* é um software para processamento e análise de imagens de código aberto, desenvolvido por *Wayne Rasband no National Institute of Mental Health, USA*, em linguagem Java. Durante os testes ele foi adaptado por meio de macros que permitiu acelerar o processamento, já o APBS é um software pago desenvolvido pela empresa *Stone Three mining solutions* para processar imagens capturadas do *Bubble Sizer*.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Rotação e Vazão de Ar

Os dados da Figura 1 foram processados e analisados nos softwares APBS e *ImageJ* e revelam uma relação significativa entre a rotação do agitador e o tamanho das bolhas no processo de flotação. Em rotações mais baixas, como 600 rpm (Figura 1(a)), embora a distribuição se assemelhe à de 800 rpm (Figura 1(b)), observa-se que as bolhas apresentam um intervalo mais extenso de 0,5 a 2 mm na distribuição de bolhas. Essas, localizadas mais à direita do gráfico, possuem menor área superficial disponível para a adesão de partículas e tendem a coalescer mais facilmente. Na Figura 1(b), as bolhas se concentram principalmente na faixa de diâmetros médios e pequenos à esquerda do gráfico (intervalo de 0,177 e 1 mm), representando a melhor distribuição entre as três rotações estudadas. Além disso, essa rotação (800 rpm) também resultou na maior produção de bolhas com aproximadamente 2000 bolhas na faixa de 0,25 a 0,354 mm. Já a rotação de 1000 rpm, representada na Figura 1(c), observou-se um aumento na faixa de distribuição com intervalo de 0,177 a 2 mm e uma menor formação de quantidades de bolhas em comparação com a de 800 rpm.

A Figura 1 (d), apresenta a variação do diâmetro médio de Sauter ($D_{3,2}$) em função da rotação do agitador. Nota-se que nas rotações de 600 e 1000, resultam em maiores diâmetros 0,9 e 0,7 mm para o *ImageJ* e para o APBS apresentam valores de 0,5 e 0,6 mm, respectivamente. Em contraste, a rotação de 800 rpm exibe os menores $D_{3,2}$ para ambos os *softwares* com valores de 0,4 mm para o APBS e 0,5 mm para o *ImageJ*, indicando uma distribuição mais estável durante o processo de flotação. Além disso, foi observado que o software APBS foi capaz de identificar faixas de diâmetros menores em comparação com o *ImageJ*. Esses Resultados obtidos para o D_{32} diferem da literatura, que sugere que o D_{32} diminui conforme a velocidade de rotação é aumentada como observado por Grau e Heiskanem (2005).

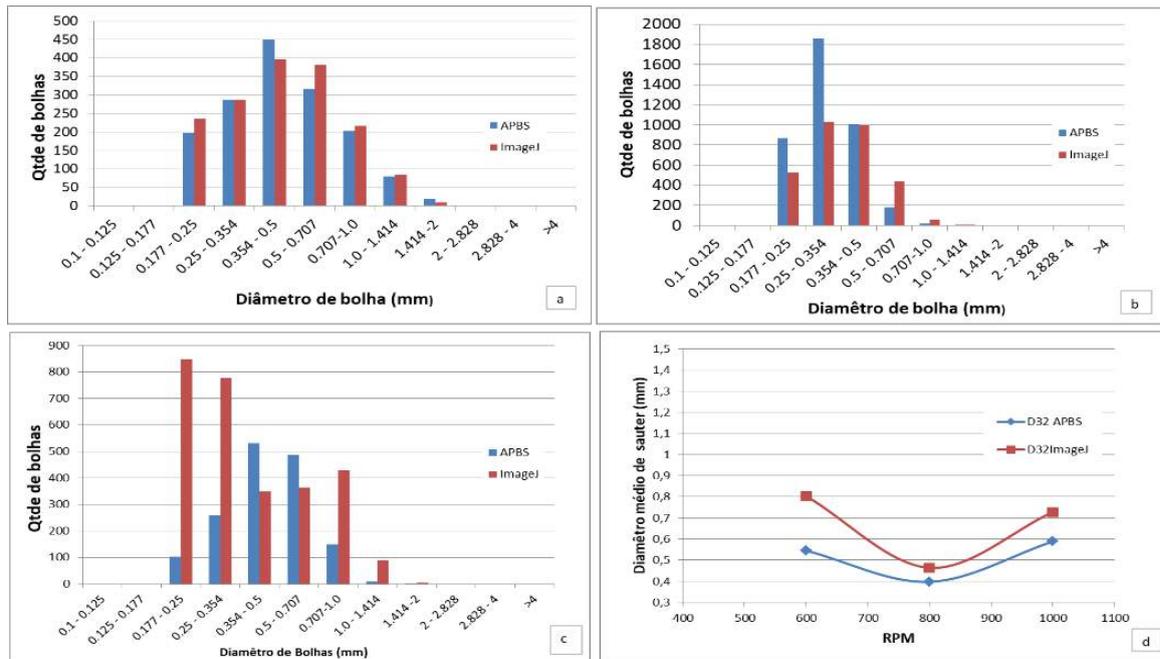


Figura 1: Diâmetro médio de Sauter e distribuição do tamanho de bolhas para rotações de 600 rpm (a), 800 rpm (b), 100 rpm (c), D32 referente a cada rotação (d).

Na Figura 2, ao apresentar o diâmetro médio de Sauter ($D_{3,2}$) em função da vazão de ar, observou-se que os menores fluxos de ar, como 1 L/min e 2 L/min, resultaram em diâmetros médios elevados de 1,2 mm e 1,8 mm (*ImageJ*), respectivamente. A vazão de 3 L/min apresentou o menor $D_{3,2}$, de 0,4 mm (APBS), indicando a melhor vazão entre os experimentos conduzidos. No entanto, ao aumentar a vazão para 4 L/min, o diâmetro médio das bolhas voltou a aumentar, atingindo 0,8 mm (*imageJ* e APBS). Segundo Gorain, Franzidis e Manlapig (1995) o diâmetro médio aumenta conforme há um aumento do Vazão de ar. Além disso, foi possível verificar que o APBS detectou faixas menores de diâmetros comparado ao *ImageJ*.

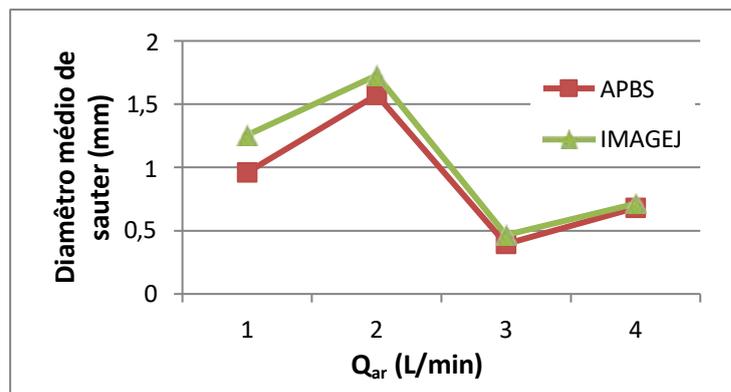


Figura 2: O diâmetro médio de sauter ($D_{3,2}$) em função da vazão de ar analisados pelos softwares APBS (vermelho) e ImageJ (verde).

5. CONCLUSÃO

Este estudo investigou a influência de variáveis operacionais como velocidade de rotação e vazão de ar em um sistema trifásico de flotação. Constatou-se que tanto o aumento na velocidade de rotação quanto na vazão de ar resultou em bolhas maiores e um diâmetro médio de Sauter mais elevado, resultando em condições de flotação menos eficientes. Em contrapartida, rotações e vazões menores, apesar de apresentarem uma ampla faixa de distribuição de tamanho de bolhas (DTB), mostraram um diâmetro médio maior em comparação

com os valores intermediários das variáveis operacionais, o que difere da literatura, reforçando a necessidade de novos estudos para confirmar esses dados, também se faz necessário investigar a influência da granulometria e a porcentagem de sólidos. Conseqüentemente, determinou-se que 800 rpm e 3 L/min representam as condições ideais para futuros trabalhos, oferecendo a melhor distribuição de tamanho de bolhas e o menor valor de $D_{3,2}$, que foi medido em 0,4 mm. Além disso, ambos os softwares apresentaram valores de D_{32} ligeiramente próximos, porém o APBS em todos os testes apresentou valores mais baixos que o *ImageJ*, enquanto que este último permitiu um maior controle do operador no processamento das imagens.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores Hudson J.B. Couto e Felipe Alves, ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e ao CETEM pela infraestrutura.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AQUINO, J.A.; OLIVEIRA, M.L.M.; FERNANDES, M.D. Flotação em coluna. In: Tratamento de Minérios (Luz, A.B.; Sampaio, J.A.; Almeida, S.L.M., Editores), CETEM/MCT, 4a. ed.; Rio de Janeiro; 2004.

FINCH, J.A., DOBBY, G.S. Column Flotation. 1 ed. Pergamon Press, Great Britain. 1990.

GORAIN, B.K.; FRANZIDIS, J.P. and MANLAPIG, E.V. Studies on impeller type, impeller speed and air flow rate in an industrial scale flotation cell. *Minerals Engineering*, vol. 8, nr. 6, pp. 615-635, 1995.

GRAU, R.A.; HEISKANEN, K. Bubble size distribution in laboratory scale flotation cells. *Minerals Engineering*, vol. 18, Issue 12, 2005.

RODRIGUES, R.T., RUBIO, J. New basis for measuring the size distribution of bubbles. *Minerals Engineering*, 2003; 16, 757-765.

RUBIO, J., SOUZA, M.L., SMITH, R.W., Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*, vol.15, p. 139-155, 2002.

RUBIO, J.; SOUZA, M.L.; SMITH, R.W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*, vol.15, p. 139-155, 2002.

SUBRAHMANYAN, T.V.; FOSSBERG, E.F.S. Fine particle processing: Shear flocculation and carrier flotation – a review. *International Journal of Mineral Processing*, 30, pp. 265-286, 1990.

RECUPERAÇÃO DE ALUMÍNIO A PARTIR DA BORRA DE TRATAMENTO DE ÁGUA (ETA), UTILIZANDO ÁCIDO SULFÚRICO GERADO BIOLÓGICAMENTE

RECOVERY OF ALUMINUM FROM WATER TREATMENT SLUDGE (WTS) USING BIOLOGICALLY GENERATED SULPHURIC ACID

Amandha Gomes Tavares de Miranda

Aluna de Graduação de Ciências Biológicas, 8º período
Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ-ZO)
Período ESTÁGIO/CETEM: junho de 2023 a junho de 2024
amandhamiranda3@hotmail.com

Luis Gonzaga Santos Sobral

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

Andriela Dutra Norberto de Oliveira

Coorientadora, Bióloga, MSc.
adoliveira@cetem.gov.br

RESUMO

O estudo teve como objetivo a recuperação de alumínio da borra gerada nas estações de tratamento de água (ETA) de maneira sustentável, utilizando ácido sulfúrico gerado biologicamente pela oxidação de enxofre elementar utilizando a bactéria acidófila *Acidithiobacillus thiooxidans*. Essa abordagem evita os impactos ambientais associados à obtenção primária de alumínio e é economicamente vantajosa. Os microrganismos foram adaptados para suportar crescentes cargas de enxofre, alcançando um pH reacional de 0.8 ao final do processo. Os testes foram realizados em um sistema reacional *in vitro* contendo as culturas de *A. Thiooxidans* e a borra de tratamento em temperatura controlada de 30 °C, em agitação orbital por 15 dias, avaliando-se a solubilização dos metais. Os resultados demonstraram que foi possível solubilizar o alumínio e o ferro presentes, provenientes da borra de tratamento de água, utilizando o ácido biológico gerado. Essa metodologia oferece uma alternativa promissora para a recuperação de metais a partir de resíduos industriais, destacando-se pela sua eficiência e menor impacto ambiental comparado aos métodos convencionais.

Palavras-chave: recuperação, alumínio, microrganismo.

ABSTRACT

This study aimed at recovering aluminum from the sludge generated in the water treatment plants (WTP) in a sustainable way, using sulphuric acid biologically generated by the oxidation of elemental sulphur through the acidophilic bacteria *Acidithiobacillus thiooxidans*. This approach avoids the environmental impacts associated with primary aluminum sourcing and is economically advantageous. The microorganisms were adapted to withstand increasing sulphur loads, reaching a reaction pH of 0.8 at the end of the process. The tests were carried out in an *in vitro* reaction system containing *A. Thiooxidans* cultures and the sludge at a controlled temperature of 30 °C, in orbital shaker for 15 days, evaluating the solubilization of metals. The results demonstrated that it was possible to solubilize aluminum and iron present from water treatment sludge, using the biological acid generated. This methodology offers a promising alternative for recovering metals from industrial wastes, standing out for its efficiency and lower environmental impact compared to conventional methods.

Keywords: recovery, aluminium, microorganisms.

1. INTRODUÇÃO

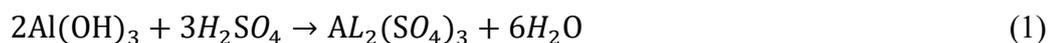
Devido ao crescimento populacional atual da sociedade, a procura pelo desenvolvimento sustentável tem sido considerado a fim de minimizar os impactos ambientais. Uma das áreas de interesse é a reutilização de resíduos industriais e subprodutos. Neste contexto, a borra do tratamento de água, que é o sedimento decantado nas estações de tratamento de água (ETA), proveniente da etapa de clarificação, pode ser processada para a recuperação do alumínio (Al) utilizado durante o tratamento da água. Esse alumínio recuperado pode ser reutilizado, reduzindo a necessidade de extração da bauxita, que é a forma primária do alumínio.

Embora o Brasil seja considerado o terceiro maior produtor de bauxita (*i.e.*, gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), boehmita ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) e diásporo ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$) e alumina (Al_2O_3) em ranking mundial, o país enfrenta dificuldades para diminuir os gases de efeito estufa gerados nesses processos (ABAL, 2017). Apesar dos esforços para minimizar os impactos ambientais associados à extração e processamento primário da bauxita, a recuperação do alumínio a partir de resíduos pode apresentar uma alternativa mais vantajosa e econômica.

As empresas de tratamento de água têm a responsabilidade de fornecer água de qualidade para a população, garantindo que ela seja potável, e livre de microrganismos patogênicos, além de outros resíduos. Para alcançar essa qualidade, utilizam hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), que é gerado quando do uso do sulfato de alumínio, proveniente da reação da bauxita com ácido sulfúrico, que atua como coagulante no processo de tratamento. No processo de coagulação, o hidróxido de alumínio provoca a aglomeração das partículas sólidas suspensas, formando flocos que sedimentam e são removidos na etapa de decantação. Esse processo facilita a remoção de toda matéria residual, incluindo matéria orgânica, partículas grosseiras e outras impurezas presentes na água bruta (KATRIVES et al., 2019).

As etapas de coagulação, floculação, decantação, filtração e desinfecção são utilizadas nas estações de tratamento de água no Brasil, seguidas pela correção do pH para níveis ideais de consumo e pela fluoretação (ROSSANA, 2020). A borra de tratamento gerada por essas etapas pode conter diferentes composições, dependendo da localidade, devido às variações nas fontes de água bruta e nos contaminantes regionais. É comum encontrar elementos como sílica (Si), alumínio (Al), ferro (Fe), cálcio (Ca), bário (Ba) e fósforo (P), entre outros (AHMAD; AHMAD; ALAM, 2016). A elevada concentração de metais pesados na borra, se presente em concentrações elevadas e descartada em rios ou aterros, pode causar grandes desastres ambientais, impactando a saúde animal e vegetal. Esses metais pesados podem contaminar a cadeia alimentar, ser tóxicos para organismos aquáticos e representar riscos ambientais significativos (WHO, 2017).

Para mitigar esses riscos ambientais e aproveitar os recursos minerais presentes na borra de tratamento, técnicas de recuperação de metais são empregadas. Nesse caso, para a recuperação do Alumínio é utilizado o método de acidificação da borra solubilizando o alumínio contido, pela reação de Hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e Ácido Sulfúrico (H_2SO_4), possibilitando recupera-lo na sua forma de Sulfato ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) (ROSSANA, 2020), como mostra a equação (1) a seguir.



O emprego de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado para este processo pode ocasionar riscos significativos a quem manuseia e ao meio ambiente. Por ser um componente altamente corrosivo e tóxico, é necessário utilizar aparatos específicos e contar com profissionais especializados para sua manipulação. Entre os riscos, o mais relevante está relacionado ao transporte. Um estudo realizado em 2020 apontou um aumento de 59% nos acidentes envolvendo o transporte de ácido sulfúrico no período de janeiro de 2015 a agosto de 2019 (LORRAINE, MILENA, 2020).

Diante dos riscos associados ao uso de ácido sulfúrico concentrado, como sua alta corrosividade e toxicidade, existe uma alternativa biotecnológica para a produção de ácido sulfúrico que utiliza bactérias autotróficas oxidantes de enxofre, conhecidas como *Acidithiobacillus*

thiooxidans. Essas bactérias são capazes de oxidar compostos reduzidos de enxofre, como o enxofre elementar (S) e sulfeto (S²⁻), produzindo ácido sulfúrico (H₂SO₄) como subproduto desse processo metabólico (GOSH, 2009; DAM, 2009). A produção biológica de ácido sulfúrico por meio dessas bactérias é mais segura, reduzindo a necessidade de manuseio de ácido sulfúrico concentrado, que é altamente perigoso. Além disso, a utilização de *Acidithiobacillus thiooxidans* pode ser integrada em processos de recuperação de metais, aproveitando sua capacidade de gerar ácido sulfúrico *in situ*, o que simplifica o processo e minimiza os riscos associados ao transporte e armazenamento de produtos químicos perigosos.

2. OBJETIVO

Realizar a recuperação do alumínio utilizado no tratamento de água (ETA) a partir da produção biogênica de ácido sulfúrico (H₂SO₄).

3. METODOLOGIA

Culturas puras de *A. thiooxidans* (FG01) foram adaptadas utilizando diferentes cargas de enxofre elementar com o objetivo de obter a menor faixa de pH possível ao fim do processo. A inoculação foi realizada em meio MKM modificado (*i.e.*, 0,4 g/L de sulfato de amônio, 0,4 g/L de sulfato de magnésio hepta-hidratado e 0,04 g/L de di-hidrogenio fosfato de potássio). O pH do meio foi ajustado para 2,0 com uma solução de ácido sulfúrico 5M. Os frascos foram mantidos em agitador orbital a 150 rpm em temperatura de 30°C. O enxofre foi adicionado de forma crescente em cada fase dos testes (relação sólido-líquido 10%), com intervalos de 7 dias, período ideal para o crescimento do microrganismo utilizado, acompanhando a viabilidade do processo e resistência celular. Tempo total do ensaio de adaptação foram de 35 dias.

Ao final do processo de geração de ácido sulfúrico biológico, ao alcançar um pH abaixo de 0,8, foi adicionada uma massa de 10g de borra de tratamento em cada frasco Erlenmeyer (relação sólido-líquido 10%). A borra, proveniente da estação de tratamento de água (CEDAE) com teor de 14,6% de alumínio e 10,3% de ferro, conforme determinado por espectrometria de absorção atômica. A viabilidade celular do microrganismo foi determinada por microscopia com contraste de fase utilizando a câmara de Thoma, alcançando uma densidade populacional de 10⁷ células por mililitro. O potencial Redox (Eh) foi verificado para avaliar a atividade bacteriana. Amostras foram coletadas em intervalos de 72 horas para análise da solubilização de alumínio e ferro contidos no meio reacional. Tempo total dos ensaios de extração de Al e Fe foram de 16 dias.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os testes de recuperação de alumínio a partir da borra de tratamento de água, utilizando o ácido sulfúrico gerado biologicamente, propiciou a total solubilização do alumínio contido, de acordo com a relação de massa e volume propostos. A Figura 1 explica a solubilização de alumínio (Al) e ferro (Fe) mostrando a variação das concentrações desses elementos ao longo de 16 dias; para tal, foram coletadas amostras em intervalos estabelecidos para avaliar a eficiência da solubilização.

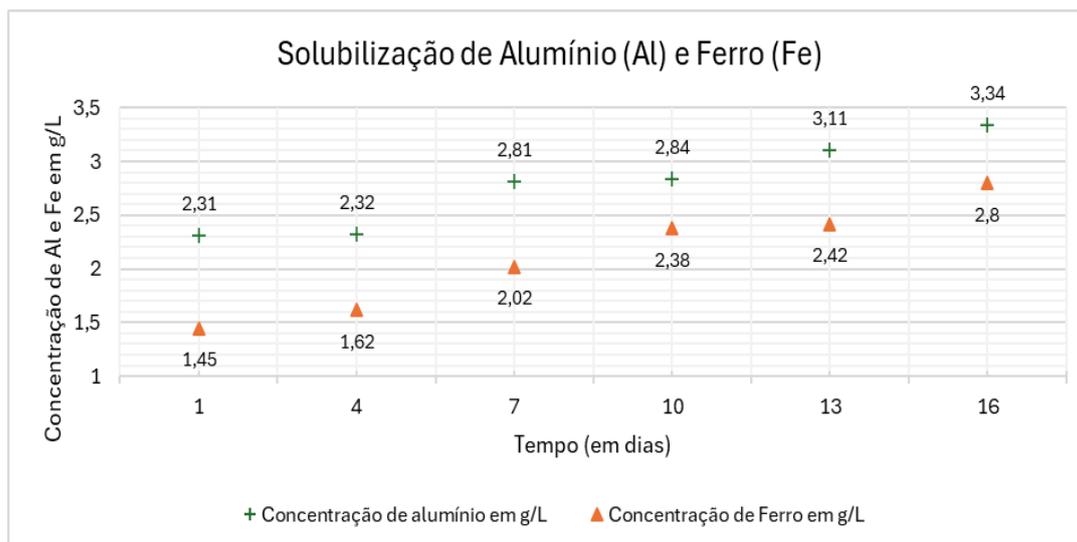


Figura 1: Gráfico de solubilização de Alumínio (Al) e Ferro (Fe).

Ao observar o gráfico da Figura 1, ao final dos 16 dias de experimento, foi observada uma extração significativa de alumínio (Al) e ferro (Fe) do meio reacional, o que sugere uma eficiência elevada desse processo extrativo. Ou seja, a solubilização progressiva dos metais indica um mecanismo ativo de mobilização dos íons metálicos, possivelmente facilitado pela atividade metabólica dos microrganismos e pelas condições do meio.

Para a extração de alumínio e ferro, ao longo do período de 16 dias, foi calculado o balanço de massa com base nas concentrações medidas desses elementos no meio reacional. Inicialmente, a concentração de alumínio era de 2,31 g/L e aumentou para 3,34 g/L após 16 dias. Isso resultou em uma massa extraída de alumínio de 1,03 g. Para o ferro, a concentração inicial era de 1,45 g/L, aumentando para 2,80 g/L ao final do período, o que resultou em uma massa extraída de ferro de 1,35 g, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Balanço de massa de extração de Alumínio (Al) e Ferro (Fe).

Elementos	Concentração inicial (g/L)	Concentração final (g/L)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Massa extraída (g)
Alumínio (Al)	2,31	3,34	2,31	3,34	1,03
Ferro (Fe)	1,45	2,80	1,45	2,80	1,35

Com os resultados gerados, é possível afirmar a continuidade da geração de ácido sulfúrico através da bio-oxidação do enxofre elementar adicionado ao meio reacional, como evidenciado pelo monitoramento do pH (Figura 2). A Figura 2 mostra uma tendência decrescente tanto para o pH final quanto para o Eh final ao longo do tempo, com taxas de variação médias de -6.09% para o pH e -3.17% para o Eh.

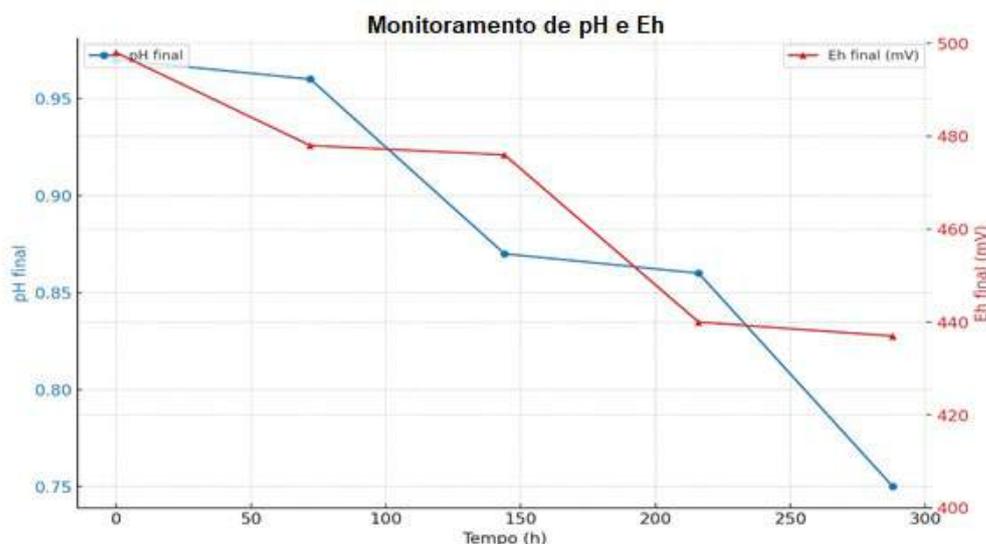


Figura 2: Variação de pH e Eh durante o tempo de ensaio.

A atividade microbiana, a produção de ácido sulfúrico e a disponibilidade de substratos minerais no meio reacional influenciam na variação dessas variáveis (*i.e.*, pH e Eh). Inicialmente, a atividade microbiana intensa e a disponibilidade dos referidos substratos mantêm o Eh elevado; mas, com o tempo de ensaio, a diminuição do pH, a limitação de substratos e as interações microrganismo-substrato resultam na queda do Eh, o que afeta o processo de bio-oxidação. Além disso, a presença de alumínio influencia o Eh através de suas interações químicas e efeitos sobre a microbiota, contribuindo para a tendência decrescente observada no Eh ao longo do tempo, pois quando a concentração de alumínio no meio é alta, ele pode causar estresse oxidativo nos microrganismos. Esse estresse oxidativo ocorre devido à produção de espécies reativas de oxigênio (EROs), que danificam proteínas, lipídios e ácidos nucleicos dentro das células microbianas (Blair et al., 2009).

Foi possível atestar que quanto maior a concentração do enxofre, mais ácido foi gerado no meio reacional. Foi verificada uma diminuição do potencial redox ao final do processo, o que está relacionada à crescente carga de Enxofre (S^0) no meio. Esses resultados indicam a eficiência do processo na solubilização do Alumínio (Al) e Ferro (Fe) contidos na borra.

4. CONCLUSÃO

A solubilização de alumínio (Al) a partir de borra de tratamento de água (ETA) define as condições experimentais adequadas, além de melhorar a recuperação dos metais remanescentes (*i.e.*, Ferro, Fe). Os testes *in vitro* demonstraram extrações significativas de alumínio e ferro, especialmente com o uso de enxofre elementar (S^0) na produção de ácido sulfúrico biogênico (H_2SO_4).

Otimizar as condições experimentais para alcançar máxima solubilização dos metais, é de fundamental importância. A produção biogênica de ácido sulfúrico, utilizando enxofre elementar, se configura como uma rota biotecnológica alternativa sustentável e economicamente viável para a recuperação de metais pesados. Além disso, os sólidos remanescentes podem ser aproveitados na produção de artefatos cerâmicos e na recuperação ambiental, evitando impactos ambientais negativos e promovendo a reutilização de recursos minerais não renováveis.

5. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM pela infraestrutura e fomento, aos meus orientadores Sobral e Andriela pelos ensinamentos, e a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, T.; AHMAD, K.; ALAM, M. Sustainable management of water treatment sludge through 3'R' concept. *Journal of Cleaner Production*, vol. 124, 2016b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO (ABAL). Alumínio brasileiro: soluções para uma vida sustentável. São Paulo: ABAL, 2017. Disponível em: <https://abal.org.br/wp-content/uploads/2017/11/ABAL-ALUMINIO-BRASILEIRO-SOLUCOES-PARA-UMA-VIDA-SUSTENTAVEL.pdf>. Acesso em: 04 jul. 2024.

BLAIR, M.W., López-Marín, H.D., & Rao, M.I. (2009). Identification of aluminium resistant Andean common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) genotypes. *Brazilian Journal of Plant Physiology*.

CHIARAMONTE, R.C. Estudo da viabilidade da recuperação do coagulante sulfato de alumínio em lodo de tratamento de água (LETA). [s.l.] Universidade do Vale do RIO DO SINOS- UNISINOS, 2020.

GHOSH, W.; ROY, P. Ubiquitous presence and activity of sulphur-oxidizing lithoautotrophic microorganism in the rhizospheres of tropical plants. *Current Science Bangalore*, vol. 91, p. 159-161, 2006.

LOURENÇO, Lorraine Cristina Carvalho. Análise dos efeitos tóxicos do extrato da hidrólise ácida da *Agave sisalana* Perrine (EHAAS), em linhagens celulares de melanoma metastático. 2020. 84 f. Dissertação (Mestrado em Biociências) - Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza, Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2020.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Guidelines for Drinking-water Quality. 2017. Disponível em: <http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/254637/9789241549950-eng.pdf;jsessionid=71AECD2CD4B96D11FB1B1B0FA55F4D73?sequence=1>. Acesso em: 16 Mai. 2024.

YANG, L. et al. *Acidithiobacillus thiooxidans* and its potential application. *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 103, n. 18, p. 7819-7833, 2019.

**PLACAS MODULARES PARA A CONSTRUÇÃO CIVIL CONSISTIDAS DE
RESÍDUOS DO BENEFICAMENTO DE VARVITOS E RESINA VEGETAL DE
MAMONA**

**MODULAR PLATES FOR CIVIL CONSTRUCTION CONSISTING OF WASTE
FROM THE PROCESSING OF VARVITES AND VEGETABLE RESIN FROM
CASTOR**

Ana Beatriz André da Silva Martins

Graduanda em Engenharia Civil, 8º período, UFRJ
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: agosto de 2022 a julho de 2023
anabeatrizmartins@poli.ufrj.br

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

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

Rosana Elisa Coppedê Silva

Coorientadora, Engenheira Geóloga, D.Sc.
rsilva@cetem.gov.br

RESUMO

A relação do homem com a natureza ao longo da história evoluiu de uma total submissão e aceitação fatalista dos fenômenos da natureza a uma visão equivocada de que o “homem” sempre venceria. As inundações que devastaram o Estado do Rio Grande do Sul afetaram mais de 400 mil famílias e, quase 200 falecidos. Muitas das mortes estão relacionadas ao soterramento das pessoas em suas casas, construídas com materiais convencionais, como concreto, tijolos e ferragens. Dessa forma, objetivou-se gerar placas modulares leves para construção de casas populares, constituídas de poliuretano (PU) de mamona e resíduos da extração de varvito. Para tal, foram realizados ensaios de FRX e DRX para caracterização do resíduo, foram formulados corpos de prova variando-se o teor de varvito de 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90%, que foram submetidos a ensaios de colorimetria, dureza, porosidade, absorção de água e densidade e, verificação das amostras à exposição as intempéries (névoa salina, SO₂ e raios-UV). Pôde-se concluir que a adição de resíduos no beneficiamento de varvito foi possível até um teor máximo de 80% em massa, porém, a resistência mecânica a partir de 70% já é reduzida a 50% limitando tais percentuais. Dessa forma, gerar placas modulares para construção civil contendo 60% de resíduo de varvito, com valor de dureza de 389 HLD, absorção de água inferior a 0,5%, densidade em torno de 1 kg.cm⁻³ e porosidade de 1% indica ser a formulação mais adequada para esse processamento. Trata-se de um material ecologicamente correto e consiste em importante requisito para a mitigação dos potenciais impactos da geração de resíduos de rochas e destinação adequada dos mesmos, juntamente com uma resina vegetal, contribuindo para a circularidade e sustentabilidade das cadeias produtivas, além de atender uma parcela carente da população.

Palavras-chave: resíduos de rochas, varvito, placas modulares.

ABSTRACT

Man's relationship with nature throughout history has evolved from total submission and fatalistic acceptance of natural phenomena to a mistaken view of domination by technology. The floods that devastated the State of Rio Grande do Sul affected more than 400 thousand families and almost 200 people died. Many of the deaths are related to the burial of people in their homes, built with conventional materials such as concrete, bricks and hardware. In this way, the objective was to generate lightweight modular plates for the construction of popular

houses, made of castor bean polyurethane and residues from the extraction of the ornamental rock varvite. To this end, XRF and XRD tests were carried out to characterize the residue, test specimens were formulated varying the varvite content from 0, 10, 20,30, 40, 50, 60, 65, 70, 75, 80, 85 and 90%, which were subjected to colorimetry, hardness, porosity, water absorption and density tests and verification of samples on exposure to the elements (salt fog, SO₂ and UV rays). It can be concluded that the addition of waste in varvite processing was possible up to a maximum content of 80% by mass, however, mechanical resistance from 70% is already reduced to 50%, limiting such percentages. In this way, generating modular plates for civil construction containing 60% varvite residue, with a hardness value of 389HLD, water absorption of less than 0.5%, density around 1 kg.cm⁻³ and porosity of 1% indicates be the most suitable formulation for this processing.

Keywords: dimension stone waste, varvito, modular boards.

1. INTRODUÇÃO

Desastres Naturais constituem um tema cada vez mais presente no cotidiano das pessoas. Ainda que em um primeiro momento o termo nos leve a associá-lo com terremotos, tsunamis, erupções vulcânicas, ciclones e furacões, eles contemplam, também deslizamentos, inundações e erosão, que podem ocorrer naturalmente ou induzidos pelo homem e são responsáveis por expressivos danos e perdas, de caráter social, econômico e ambiental. As inundações que ultrapassaram e romperam diques e barragens em Nova Orleans, por ocasião do Furacão Katrina em 2005, nos Estados Unidos e o terremoto de Kobe no Japão em 1995, com milhares de vítimas e pessoas afetadas, são exemplos que demonstram que muitas vezes os fenômenos naturais surpreendem até mesmo as nações mais bem preparadas para enfrentá-los (TOMINAGA et al., 2009).

Em 2024, o Estado do Rio Grande do Sul enfrentou uma das piores enchentes de sua história, onde mais de 400 mil famílias foram afetadas, perdendo suas casas, pertences e, tragicamente, quase 200 falecidos foram encontrados. Muitas das mortes estão relacionadas ao soterramento das pessoas em suas casas, construídas com materiais convencionais, como concreto, tijolos e ferragens. De acordo com EM-DAT, o Brasil encontra-se em 10º lugar entre os países do mundo em número de vítimas de desastres naturais, com 1,8 milhões de pessoas afetadas. O gerenciamento de desastres é um dos instrumentos de gestão urbana, que integrado a outras políticas públicas, tem finalidade de reduzir, prevenir e controlar de forma permanente o risco de desastres na sociedade (NOGUEIRA, 2002; LAVELL, 2003). Dessa forma, associar a tecnologia para criação de novos materiais mais leves para construção de casas ecológicas torna-se uma alternativa. Um exemplo promissor é a geração de placas modulares capazes de construir 100% uma casa muito mais leve que os materiais convencionais utilizados, minimizando acidentes caso haja algum desabamento.

Nesse contexto, aparece o setor de rochas ornamentais (mármore, granitos, ardósias, etc.) que geram desde a lavra ao beneficiamento mais 80% de resíduos que são depositados em aterros. Muitos estudos (RIBEIRO et al., 2023; RIBEIRO et al., 2024) vêm sendo desenvolvidos para geração de novos materiais associando tais resíduos com polímeros, como por exemplo, o óleo de mamona, que é 100% natural, possibilitando a geração de materiais ecologicamente corretos, contribuindo para mitigação do impacto ambiental e da economia circular e sustentabilidade.

2. OBJETIVO

O objetivo do trabalho foi a incorporação de resíduos do beneficiamento de varvitos como carga em matrizes de resina de mamona para a geração de placas de construção modular a fim de desenvolver casas populares ecologicamente corretas e mais leves.

3. METODOLOGIA

3.1 Origem dos Materiais

Foram utilizados resíduos do beneficiamento de varvito, uma rocha sedimentar, formada pela sucessão repetitiva de lâminas ou camadas, comercializada como ardósia de Trombudo Central, oriundo do Estado de Santa Catarina e foi cedida pela empresa Alto Vale Mineração. Já o óleo da mamona foi adquirido na empresa Poliard/Tecnologia em Revestimentos Ltda.

3.2 Caracterização Química e Mineralógica do Resíduo

O resíduo foi avaliado quimicamente por meio de fluorescência de raios-X (FRX) e mineralogicamente por difração de raios-X (DRX).

3.3 Composição dos Corpos de Prova

Foram gerados corpos de prova cilíndricos medindo 2,54 cm de altura e 1,27 cm de diâmetro, variando-se os teores de varvito em 0, 10, 20,30, 40, 50, 60, 65, 70, 75, 80, 85 e 90%.

3.4 Caracterização dos Corpos de Prova

Os corpos de prova foram avaliados por meio de colorimetria utilizando-se um equipamento *Spectro Guide Sphere Gloss* da marca *BYK*. Determinou-se a dureza superficial Leeb média nos corpos de prova, utilizando a sonda D acoplada ao equipamento *Equotip 3* da marca *Proceq*. Foram determinadas a porosidade, absorção de água e densidade segundo por meio de picnometria à gás Hélio. Por fim, para determinar o comportamento das amostras à exposição as intempéries, as mesmas foram submetidas à ciclos de alteração em câmaras de névoa salina, SO₂ e raios-UV, conforme as normas NBR 8094/83, NBR 8096/83 e ASTM ASTM G53, respectivamente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização do Varvito

A análise química do resíduo de varvito indicou teores em torno de 60% de SiO₂, 17% de Al₂O₃, 6% de Fe₂O₃, 4% de K₂O, 3% de MgO e 3% de Na₂O e a avaliação mineralógica indicou a presença dos minerais majoritários muscovita, albita e quartzo.

4.2 Determinação de Cor e Brilho

Em termos de colorimetria, verificou-se que a resina pura apresenta cor amarela, com valor do índice b em torno de 17°, que é reduzido substancialmente para valores em torno de 6° em todas as proporções de carga, verificando-se uma homogeneização da coloração cinza escura, típica do varvito. O efeito da carga na coloração do compósito é fundamental, pois muitas vezes a cor amarela, não é atrativa esteticamente na área da arquitetura, e tal alteração gera um material de interesse para o setor.

4.3 Índices Físicos

Na Figura 2 estão apresentados os resultados de absorção de água das amostras antes e após os ensaios de alterabilidade. Verifica-se que a absorção da resina se encontra em torno de 4% e a adição de carga é responsável pela queda de absorção, chegando-se a valores inferiores a 0,5% indicando que a carga ocupa os poros da resina vegetal tornando o material mais impermeável. Os ensaios de alterabilidade não afetaram as condições dos corpos de prova e o ensaio específico de exposição aos raios-UV teve menor influência ainda, pois os resultados de absorção foram exatamente iguais ao do material ao natural.

Na Figura 3 estão apresentados os resultados de densidade do material onde se verifica que a resina apresenta densidade em torno e 1,0 kg.cm⁻³ e que a inserção de carga pouco afeta essa

propriedade até 50% de carga. A partir desse ponto, há um aumento da densidade chegando-se a valores de $1,5 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-3}$. Verifica-se que os ensaios de alterabilidade pouco afetaram as propriedades dos corpos de prova, com exceção do ataque de SO_2 que com mais de 30% de carga indicaram queda na densidade a valores em torno de $0,5 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-3}$. Os resultados de porosidade estão apresentados na Figura 4 onde se observa que a resina pura apresenta porosidade de 5,5% e à medida que se adiciona carga a porosidade diminui, chegando-se a valores de 1% com 80% de carga, uma vez que a carga mineral ocupa os poros do poliuretano de mamona diminuindo assim sua porosidade.

4.4 Avaliação de Dureza

Na Figura 5 estão apresentados os resultados de dureza das amostras em relação ao percentual de varvito, antes e após os ensaios de alterabilidade. Pode-se verificar que a dureza da resina isenta de carga encontra-se na faixa de 400 HLD e que a adição de carga até 60% não afeta quedas significativas da dureza, observando-se valores em torno de 388 HLD. A partir de 70% os valores são reduzidos para 200 HLD indicando que o excesso de carga não foi capaz de suportar a carga aplicada. Os ensaios de alterabilidade não afetaram a resistência mecânica do material.

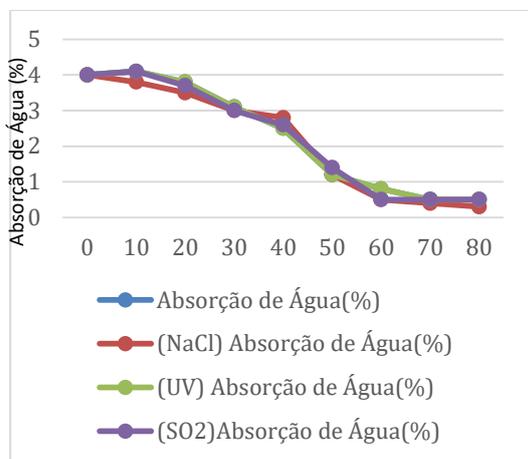


Figura 2: Absorção de água (%) dos CPs.

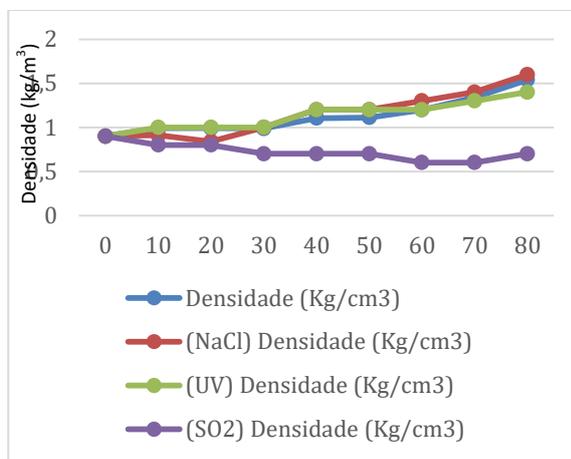


Figura 3: Densidade dos CPs.

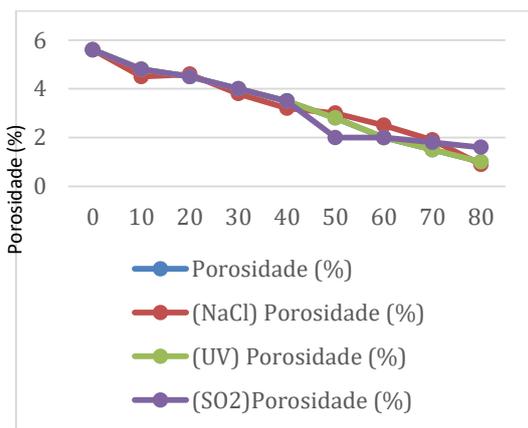


Figura 4: Porosidade (%) dos CPs.

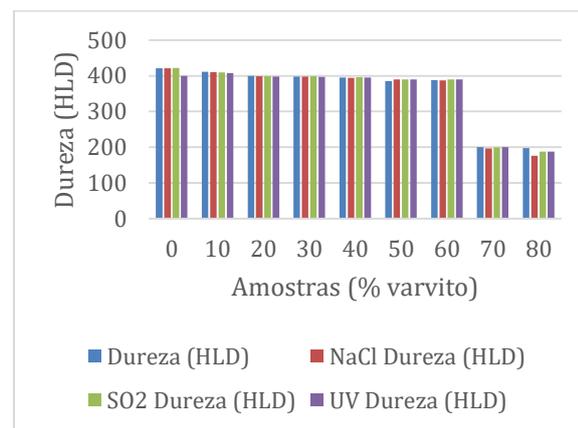


Figura 5: Dureza (HLD).

5. CONCLUSÃO

Pôde-se concluir que a adição de resíduos do beneficiamento de varvito foi possível até um teor máximo de 80% em massa na matriz do poliuretano de mamona, porém, a dureza a partir de 70% já é reduzida a 50% limitando tais percentuais. Dessa forma, gerar placas modulares para construção civil contendo 60% de resíduo de varvito, com valor de dureza de 389HLD, absorção de água inferior a 0,5%, densidade em torno de 1 kg.cm⁻³ e porosidade de 1% indica ser a formulação mais adequada para esse processamento. Trata-se de um material ecologicamente correto e consiste em importante requisito para a mitigação dos potenciais impactos da geração de resíduos de rochas e destinação adequada dos mesmos, juntamente com uma resina vegetal, contribuindo para a circularidade e sustentabilidade das cadeias produtivas.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CETEM pela infraestrutura, ao CNPq pela bolsa, a COAMI e ao LACON, além da empresa Poliard/Tecnologia em Revestimentos Ltda e Mineração Alto Vale.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1983 NBR 8094/83: Material metálico revestido e não revestido – Corrosão por exposição à névoa salina, RJ.

_____. (1983) NBR 8096/83: Material metálico revestido e não revestido – Corrosão por exposição ao dióxido de enxofre (SO₂), Rio de Janeiro.

ASTM G53 Practice for Operating Light- and Water-Exposure Apparatus (Fluorescent UV-Condensation Type) for Exposure of Nonmetallic Materials, Withdrawn. 2000.

EM-DAT Emergency Database, the Office of US Foreign Disaster Assistance/Centre for Research on the Epidemiology of Disasters – Univesritè de Louvain, Brussels, Belgium.

LAVELL, A. (2003). La gestión local del riesgo: nociones y precisiones en torno al concepto y la práctica. Guatemala: CEPREDENAC/PNUD, 2003. 101 p

NOGUEIRA, F.R. (2002). Políticas públicas municipais para gerenciamento de riscos ambientais associados a escorregamentos em áreas de ocupação subnormal. Tese de Doutorado. Universidade Estadual Paulista – UNESP. Rio Claro. 256p.

RIBEIRO, R.C.C.; BASTOS, D.C.; CONCEIÇÃO, M.N.; BASTOS, M.M.T. (2023) Processo para geração de cápsulas de café biodegradáveis contendo resíduos de rochas ornamentais como fontes de fertilizantes de solos, Patente INPI BR 1020230116655.

RIBEIRO, R.C.C.; OLIVEIRA, M.G.; BASTOS, M.M.E.; RABELO, L. (2024) Processo de formação e compósito constituído de poliuretano e minerais com propriedades de isolamentos, acústico e térmico, BR1020190163712, Carta patente concedida pelo INP.

TOMINAGA, L.K.; SANTORO, J.E DO AMARAL, R. (2009) Desastres Naturais: conhecer para prevenir, 1ª edição, São Paulo – SP, Instituto Geológico.

FLOTAÇÃO DE QUARTIZITO PARA O APROVEITAMENTO DE DIAMANTES SINTÉTICOS A PARTIR DE RESÍDUOS ORIUNDOS DO TEAR MULTIFIO

QUARTZITE FLOTATION FOR THE UTILIZATION OF SYNTHETIC DIAMONDS FROM WASTE THE MULTIWIRE GANGSAW

Ana Carolina Garcia Verdão

Aluna da Graduação de Engenharia de Minas 10º período,
Instituto Federal do Espírito Santo
Período PIBITI/CETEM: Março de 2023 a agosto de 2024
carolverdao9@hotmail.com

Leonardo Luiz Lyrio da Silveira

Orientador, Geólogo, D.Sc.
leolysil@cetem.gov.br

Francisco Wilson Hollanda Vidal

Coorientador, Engenheiro de Minas, D.Sc.
fhollanda@cetem.gov.br

RESUMO

Nos últimos anos, tem sido realizados estudos para o aproveitamento dos diamantes sintéticos presentes nos resíduos do beneficiamento de rochas naturais, provenientes da serragem de blocos em teares multifio. Dando continuidade a esses estudos, com base nos parâmetros de processo da flotação definido por Alves (2021), o presente trabalho aplicou esse processo em resíduos coletados diretamente no expurgo do tear, onde existe a maior probabilidade de coletar os grãos de diamantes. Apesar de ser um local promissor, a jornada de recuperação de diamantes sintéticos a partir desses resíduos enfrentou um obstáculo significativo. O material, com alta umidade apresentou um desafio substancial para o processo de recuperação, resultando em uma taxa de recuperação de diamantes muito baixa. Esta pesquisa, portanto, não apenas lança luz sobre as dificuldades práticas inerentes à recuperação de diamantes sintéticos, mas também oferece percepções para futuras tentativas de otimização deste processo.

Palavras-chave: diamante sintético, flotação, resíduo.

ABSTRACT

In recent years, studies have been conducted to utilize synthetic diamonds present in the waste from the processing of ornamental rocks, originating from the sawing of blocks in multiwire gangsaws. Continuing these studies, based on the flotation process parameters defined by Alves (2021), this work applied this process to waste collected directly from the saw expulsion point, where there is the highest probability of collecting diamond grains. Despite being a promising location, the journey of recovering synthetic diamonds from these wastes faced a significant obstacle. The material, being excessively wet, presented a substantial challenge to the recovery process, resulting in a very low recovery rate of diamonds. This research, therefore, not only sheds light on the practical difficulties inherent in the recovery of synthetic diamonds but also provides insights for future attempts to optimize this process.

Keywords: synthetic diamond, flotation, waste.

1. INTRODUÇÃO

O resíduo gerado pelo tear multifio é uma pasta composta basicamente por pó de rocha, elementos metálicos da matriz da pérola e alguns micro cristais de diamantes sintéticos desprendidos do fio diamantado. Nesse contexto, diversos trabalhos foram realizados no Núcleo Regional do Espírito Santo (NRES), cujos resultados demonstraram que é possível aplicar técnicas de beneficiamento de minérios, como a flotação, para a recuperação de diamantes sintéticos presentes nos resíduos de rochas ornamentais. Exemplos desses estudos incluem os trabalhos de Souza e Vidal (2013), Egramphonte et al. (2019), Almeida e Vidal (2019), Sopenetto et al. (2020) e Alves et al. (2021). Dando continuidade às pesquisas realizadas no NRES, o presente estudo foi conduzido com base no trabalho de Alves (2021) mencionada anteriormente, seguindo os parâmetros dos ensaios de flotação para avaliar o local de coleta dos resíduos, visando obter uma recuperação mais eficiente.

2. OBJETIVO

Aplicação dos parâmetros para ensaios de flotação do diamante sintético proveniente do resíduo do beneficiamento de rocha ornamental coletados em tear multifio.

3. METODOLOGIA

Para a realização dos ensaios de flotação em laboratório foi realizada duas coletas de resíduos proveniente da empresa Pettrus, localizada em Cachoeiro de Itapemirim – ES, a qual realiza o desdobramento de blocos de quartzitos em teares multifio diamantados.

Foi coletado cerca de 300 kg de resíduos no expurgo do tear, submetidos à secagem ao ar livre, peneirados à seco utilizando uma sequência Tyler de peneiras (28, 35, 65 e 100 mesh), onde se sabe que os diamantes com potencial de aproveitamento estão presentes (Figura 1). Desta forma, as amostras foram compostas por 3 faixas granulométricas distintas, sendo que a faixa #28 foi dispensada pois todo o material foi passante a essa abertura.

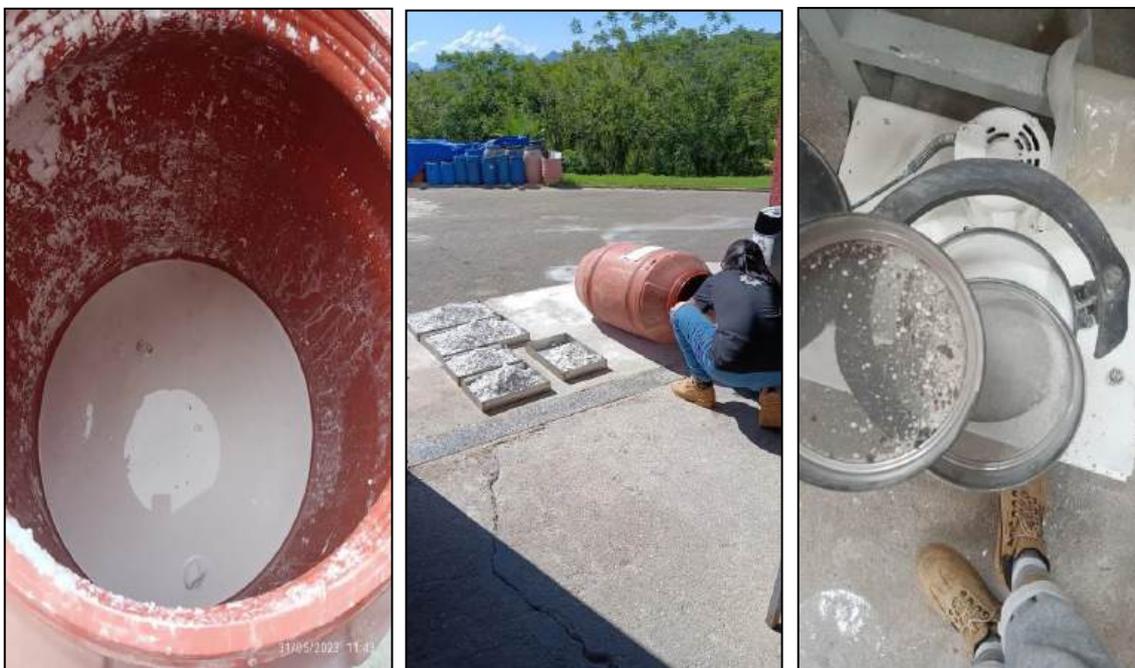


Figura 1: Procedimento de coleta, secagem e peneiramento usado na pesquisa.

Os resíduos secos foram então quarteados em alíquotas de 500g para a realização dos ensaios de flotação. Para tais ensaios, utilizou-se uma célula de flotação de bancada, fabricada pela empresa Engendrar modelo CFB 1000N. Quanto aos reagentes, quando uma partícula possui característica naturalmente hidrofóbica, são utilizados no processo de flotação reagentes reforçadores de coleta, são comumente relacionados aos coletores, sendo constituídos, em sua maioria, por hidrocarbonetos líquidos. Neste caso, foi utilizado o querosene, um óleo não polar que potencializa a flotação. Como espumante foi utilizado o metil-isobutil-carbinol (MIBC), trata-se de um álcool espumante o qual fornece uma espuma muito aberta, permitindo boa drenagem da ganga, o que favorece a seletividade do processo. Os mecanismos do processo de flotação do diamante sintético são baseados nos parâmetros de flotação definidos por Alves (2021).



Figura 2: Coluna de flotação (A) utilizado na pesquisa e material obtido no processo (B).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A amostragem após seca possuía aproximadamente cerca de 190 kg, após peneiramento ficou com 1.980 g de retido. Foi realizada a flotação deste material retido onde os resultados são mostrados na tabela a seguir.

<u>#mesh</u>	<u>35</u>	<u>65</u>	<u>100</u>
Retido	104 g	636 g	1.240 g
Flotado	13,95 g	44,75 g	55,35 g

Após a flotação foi realizada a separação magnética no material flotado, e em seguida o material foi novamente submetido a secagem e peneiramento para serem observados nas faixas 35, 65 e 100 mesh, onde não foi possível visualizar diamante sintéticos no resíduo.

5. CONCLUSÃO

Apesar dos esforços empreendidos para recuperar os diamantes sintéticos desprendidos do resíduo gerado pelo tear de multifio, os resultados obtidos não atenderam às expectativas inicialmente estabelecidas. A coleta do resíduo de quartzito feita diretamente no expurgo do tear, embora promissora em teoria, revelou-se inadequada para uma recuperação eficiente dos diamantes sintéticos. A partir dos resultados, sugere-se que uma das principais razões para o insucesso pode residir na baixa concentração de diamantes sintéticos presentes nesse resíduo. A detecção e separação desses diamantes em meio a outros materiais tornaram-se um desafio significativo, comprometendo a viabilidade do projeto. Além disso, a umidade excessiva do resíduo durante o processo de flotação pode ter contribuído para a dificuldade na separação

efetiva dos diamantes. Diante desse cenário, é essencial explorar alternativas e aprimorar as técnicas de amostragem para esse local específico. Uma abordagem promissora seria investigar a viabilidade econômica de implementar sistemas de recuperação de diamantes sintéticos diretamente nos teares de multifio, utilizando de métodos mais sensíveis de separação diretamente conectados ao tear multifio, com o objetivo de controlar a umidade do resíduo. Essa abordagem poderia reduzir os custos e aumentar a eficiência ao lidar com o resíduo no ponto de origem.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida; ao meu orientador, Dr. Leonardo Luiz Lyrio da Silveira e ao meu coorientador, Francisco Wilson Hollanda Vidal. Agradeço também ao CETEM e toda a sua equipe.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, P.F; VIDAL, F.W.H. Avaliação da recuperação de diamantes do resíduo de serragem em teares multifio. In: VIII Jornadas do Programa de Capacitação Institucional, CETEM-MCTI, Rio de Janeiro, Brasil, 7p., 2019.

ALVES, D. T. Análise do efeito da granulometria do resíduo do corte de rochas ornamentais com multifios na flotação de diamantes sintéticos. Monografia (Graduação em Engenharia de Minas) - Instituto Federal do Espírito Santo. Cachoeiro de Itapemirim, Brasil, p. 74. 2021.

CHIOD FILHO, Cid; KISTEMANN, Denize. O setor de rochas ornamentais no Brasil. In: VIDAL, F. W. H.; AZEVEDO, H. C. A.; CASTRO, N. F. Tecnologia de rochas ornamentais: pesquisa, lavra e beneficiamento. 1 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral/CETEM/MCTI, 2014. Cap.10, p.493-526.

EGRAMPHONTE, G.; VIDAL, F. W. H.; SILVEIRA, L.L.L; Análise qualitativa dos diamantes oriundos dos resíduos de teares multifios para fins de reaproveitamento. In: XXVII Jornada de Iniciação Científica e III Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, CETEM-MCTI, Rio de Janeiro, Brasil, 5p., 2018.

SOPELETTO, M.V.S.; MAGALHAES M. P.; VIDAL, F.W.H. (2020). Recuperação dos diamantes sintéticos por flotação do resíduo do corte de rochas ornamentais com multifio. Revista Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração. (No prelo).

SOUZA, D. V.; VIDAL, F. W. H. Análise da recuperação do diamante oriundo do resíduo de teares multifio. In: XXI Jornada de Iniciação Científica, CETEM-MCTI, Rio de Janeiro, Brasil, 4p., 2013.

VIDAL, F. W. H. As rochas ornamentais na história. Tecnologia de Rochas Ornamentais: pesquisa, Lavra e Beneficiamento. 1ed. 2014, p. 17-42, 2014.

**IDENTIFICAÇÃO DAS ROCHAS PRESENTES NAS IGREJAS
LOCALIZADAS EM MACIÇOS ROCHOSOS NA CIDADE DO RIO DE
JANEIRO – O MORRO E A FÉ**

**IDENTIFICATION OF ROCKS PRESENT IN CHURCHES
LOCATED ON ROCKY MASSIFS IN THE CITY OF RIO DE JANEIRO – THE
HILL AND THE FAITH**

Ana Rafaela Soalheiro Varella Pitta Ribeiro

Aluna de Graduação em Geologia, 7º período, UFRJ
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: julho de 2023 a julho de 2024
anarafaesoalheiro@outlook.com

Marcelle Lemos Amorim de Cerqueda

Orientadora, Geóloga, D.Sc.
geomarccerqueda@gmail.com

Roberto Carlos Ribeiro

Coorientador, Engenheiro Químico, D.Sc.
rcarlos@cetem.gov.br

Rosana Elisa Coppedê Silva

Coorientadora, Engenheira Geóloga, D.Sc.
rosanacoppede@gmail.com

RESUMO

O Rio de Janeiro é um município geologicamente diverso e repleto de igrejas, que evidenciam a influência do catolicismo na cidade. Parte destas estão situadas sobre maciços rochosos e em suas construções foram utilizados revestimentos pétreos. Em função disso, o presente estudo teve como objetivo identificar e descrever a litologia das rochas utilizadas em 11 igrejas presentes em maciços rochosos cariocas para compreender a relação entre a geologia da cidade e suas edificações sacras. Desta forma, foram feitas pesquisas bibliográficas, plotagem das igrejas de Nossa Senhora de Monserrate, Santo Antônio, São Francisco da Penitência, de Nossa Senhora da Glória do Outeiro, São Francisco da Prainha, Nossa Senhora da Conceição, Nossa Senhora do Livramento, Nossa Senhora da Saúde, Nossa Senhora da Penna, Santo Antônio de Lisboa e Bom Jesus do Monte e Nossa Senhora da Penha de França em mapa geológico, a identificação dos litotipos e a determinação de quais templos apresentavam rochas de maciços cariocas. Os resultados obtidos evidenciaram que os templos estão situados em 4 unidades geológicas diferentes e as igrejas apresentam 26 revestimentos pétreos distintos. 8 igrejas apresentam as rochas dos maciços sobre os quais estão situadas e estes litotipos estão presentes na parte externa destes templos. Assim, o presente trabalho promove a difusão das geociências, possibilitando atrelá-las a outras áreas de conhecimento, como cultura, história e arquitetura.

Palavras-chave: igrejas, maciços rochosos, litotipos.

ABSTRACT

Rio de Janeiro is a geologically diverse municipality filled with churches that highlight the influence of Catholicism on the city. Some of these churches are situated on rocky massifs and present/have stone coverings in their construction. Consequently, this study aimed to identify and describe the lithology of the stones used in 11 churches located on Rio's rocky massifs to understand the relationship between the city's geology and its sacred buildings. Thus, bibliographic research was conducted, and the churches of Nossa Senhora de Monserrate, Santo

Antônio, São Francisco da Penitência, Nossa Senhora da Glória do Outeiro, São Francisco da Prainha, Nossa Senhora da Conceição, Nossa Senhora do Livramento, Nossa Senhora da Saúde, Nossa Senhora da Penna, Santo Antônio de Lisboa, Bom Jesus do Monte, and Nossa Senhora da Penha de França were plotted on a geological map, lithotypes were identified, and it was determined which temples featured rocks from Rio's massifs. The results showed that the temples are situated in four different geological units, the churches exhibit 26 distinct stone coverings, and eight churches feature rocks from the massifs on which they are situated. These lithotypes are present on the exterior of these temples. Thus, this work promotes the dissemination of geosciences, enabling their connection with other areas of knowledge, such as culture, history, and architecture.

Keywords: churches, rocky massifs, lithotypes.

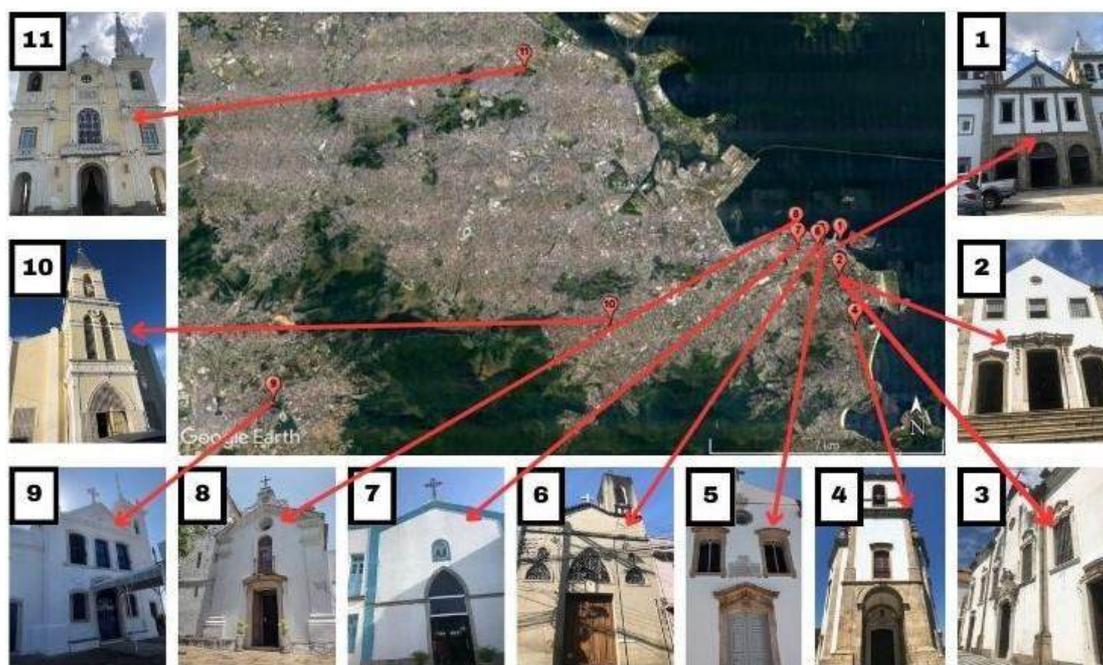
1. INTRODUÇÃO

A cidade do Rio de Janeiro está intrinsecamente ligada ao catolicismo e esta relação remonta à chegada dos portugueses ao Brasil em tempos longínquos. O ideal de expansão da cristandade lusitana permeou momentos históricos e importantes, desde o povoamento do Novo Mundo à fundação da cidade carioca. Desde então, a partir da catequização dos indígenas pelos jesuítas, e, posteriormente dos negros escravizados, o catolicismo é difundido e perpetuado pelo país e, em especial, pela cidade maravilhosa (STECKEL et al., 2021). Esta relação pode ser evidenciada pelo censo realizado em 2010 pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Pesquisa, que revelou a existência de mais de 3 milhões de cariocas católicos.

O município é repleto de igrejas católicas, e parte destas foram erguidas sobre maciços rochosos, como forma de aproximá-las do céu, fazer com que os templos fossem vistos pela população, cristianizar os locais, já considerados sagrados, e, também, para servir como símbolo de devoção e purificação dos fiéis (RAMOS, 2023). Na construção desses templos foi utilizada uma grande variedade de revestimentos pétreos de diversas partes do mundo, dentre eles rochas cariocas (RIBEIRO et al., 2023).

A geologia do Rio de Janeiro é extremamente diversa, sendo composta em sua maioria por rochas metamórficas e ígneas, relacionadas aos momentos de surgimento e fragmentação do Paleocontinente Gondwana e à reativação tectônica da margem sudeste brasileira. Além disso, há presença de depósitos sedimentares advindos do Rife da Guanabara, das oscilações do nível do mar e de atividades humanas (VALERIANO et al., 2012).

Logo, compreender a relação entre as edificações sacras e a geologia carioca é dar luz a conhecimentos geocientíficos, culturais e históricos, tanto da cidade do Rio de Janeiro quanto de suas igrejas. Assim, foram selecionados para o trabalho os templos indicados na Figura 1.



Fonte: Adaptado de Google Earth.

Figura 1: Localização e fachada das igrejas: **1)** Igreja Abacial de Nossa Senhora de Monserrate; **2)** Igreja de Santo Antônio; **3)** Igreja da Ordem Terceira de São Francisco da Penitência; **4)** Igreja de Nossa Senhora da Glória do Outeiro; **5)** Igreja de São Francisco da Prainha; **6)** Igreja de Nossa Senhora da Conceição; **7)** Igreja de Nossa Senhora do Livramento; **8)** Igreja de Nossa Senhora da Saúde; **9)** Venerável Irmandade de Nossa Senhora da Penna; **10)** Igreja de Santo Antônio de Lisboa e Bom Jesus do Monte; e **11)** Basílica Santuário Arquidiocesiano Mariano de Nossa Senhora da Penha de França.

2. OBJETIVO

Os objetivos deste trabalho foram a identificação e a descrição das rochas presentes em igrejas situadas em maciços cariocas, para comparar à geologia regional e compreender a relação entre as rochas do Rio de Janeiro e suas edificações sacras.

3. METODOLOGIA

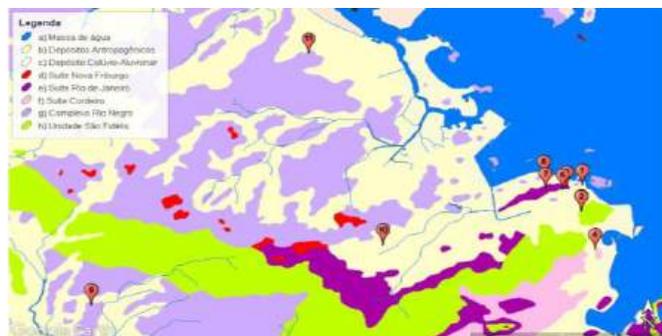
Primeiramente foram escolhidas igrejas localizadas em maciços rochosos da cidade do Rio de Janeiro que tivessem fácil acesso. Foram realizadas pesquisas bibliográficas acerca da história de cada templo e da geologia carioca, consultando Carvalho (2009) e Valeriano *et al.* (2012). Também foram plotadas as localizações dos templos em camada geológica do CPRM aplicada no Google Earth, para identificar os possíveis litotipos dos maciços nos quais as igrejas estão situadas. Posteriormente, em visitas, foram identificados os revestimentos pétreos dos templos. E, por fim, foram comparadas as litologias presentes nas igrejas com as rochas dos maciços.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Geologia dos Maciços

A plotagem das igrejas no mapa (Figura 2) contendo a geologia do Rio de Janeiro revelou que as igrejas de Nossa Senhora de Monserrate, Nossa Senhora da Saúde, Nossa Senhora da Penna Santo Antônio de Lisboa e Bom Jesus do Monte e Nossa Senhora da Penha de França estão situadas no Complexo Rio Negro, que é composto por hornblenda-biotita gnaisses migmatíticos tonalíticos a graníticos; as igrejas São Francisco da Prainha, Nossa Senhora do Livramento e Nossa Senhora da Conceição encontram-se sobre a Suíte Rio de Janeiro, que contém como

litotipo mais representativo o Gnaiss Facoidal, um ortognaiss grosso foliado, com lentes de feldspato; as igrejas Santo Antônio e São Francisco da Penitência estão localizadas na Unidade São Fidélis, que apresenta uma predominância de silimanita-granada biotita gnaisses quartzo-feldspáticos, comumente apresentando bandamento; e a igreja de Nossa Senhora da Glória do Outeiro foi erguida sobre a Suíte Cordeiro, caracterizada por seu conjunto de ortognaisses com significativa foliação, que são informalmente denominados na literatura como Leptinito.



Fonte: Adaptado de Google Earth com camada geológica do CPRM.

Figura 2: Localização das igrejas plotadas em mapa geológico.

4.2 Revestimentos Pétreos das Igrejas

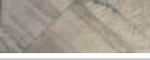
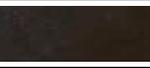
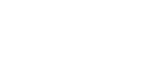
A análise *in loco* das igrejas visitadas indicou a utilização de 26 litotipos diferentes em suas construções, dentre eles 3 rochas de maciços da cidade do Rio de Janeiro sobre os quais os templos estão construídos (Tabela 1).

As seguintes igrejas apresentaram litotipos dos maciços cariocas sobre os quais estão situadas (Leptinito, Gnaiss Facoidal e Kinzigito) em seus portais, chão da entrada e muros: Igreja Abacial de Nossa Senhora de Monserrate, Igreja de Santo Antônio, Igreja da Ordem Terceira de São Francisco da Penitência, Igreja de Nossa Senhora da Glória do Outeiro, Igreja de São Francisco da Prainha, Igreja de Nossa Senhora da Saúde, Venerável Irmandade de Nossa Senhora da Penna e Basílica Santuário Arquidiocesiano Mariano de Nossa Senhora da Penha de França.

Nas igrejas de Nossa Senhora da Conceição, Nossa Senhora do Livramento e Santo Antônio de Lisboa e Bom Jesus do Monte não se identificaram rochas de maciços cariocas.

Tabela 1: Litologias presentes nas igrejas, com suas respectivas origens, proveniências, designações comerciais, templos nos quais foram identificados e imagens.

Litologia	Origem	Proveniência	Designação Comercial	Igrejas	Imagem
Gnaiss	Metamórfica	Brasil	Gnaiss Facoidal	1, 2, 3, 4, 5, 8, 9 e 11	
Gnaiss	Metamórfica	Brasil	Leptinito	1, 2, 3, 4, 5, 8 e 9	
Gnaiss	Metamórfica	Brasil	Kinzigito	11	
Mármore	Metamórfica	Itália	Mármore Carrara	1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9 e 11	
Mármore	Metamórfica	Brasil	Mármore Nacional	2, 3, 4 e 10	
Mármore	Metamórfica	Itália	Bardiglio	1, 2, 3, 8 e 11	

Mármore	Metamórfica	Brasil	Aurora Pérola	11	
Mármore	Metamórfica	Brasil	Aurora Veiado	11	
Brecha	Metamórfica	Portugal	Brecha da Arrábida	1	
Ardósia	Metamórfica	Brasil	Ardósia Verde	6	
Granito	Ígnea	Brasil	Granito Cinza Corumbá	9	
Granito	Ígnea	Brasil	Granito Cinza Andorinha	6 e 11	
Granito	Ígnea	Brasil	Amarelo Ornamental	9	
Granito	Ígnea	Brasil	Amarelo Santa Cecília	7	
Granito	Ígnea	Brasil	Granito Vermelho	11	
Granito	Ígnea	Brasil	Granito Vermelho Bragança	7	
Granito	Ígnea	Brasil	Granito Verde Panorama	7	
Quartzo- Diorito	Ígnea	Brasil	Preto Tijuca	6	
Nefelina Sienito	Ígnea	Brasil	Azul Bahia	4	
Calcário	Sedimentar	Portugal	Lioz	2, 3, 4, 6 e 9	
Calcário	Sedimentar	Portugal	Encarnadão	1, 2, 3 e 4	
Calcário	Sedimentar	Portugal	Encarnado de Negrais	2 e 3	
Calcário	Sedimentar	Portugal	Amarelo de Negrais	2 e 3	
Calcário	Sedimentar	França	Rosso Francia	1	
Calcário	Sedimentar	Portugal	Negro de Mem Martins	1, 2 e 3	
Calcário	Sedimentar	Bélgica	Calcário Preto	4	

5. CONCLUSÃO

A partir do presente estudo pôde-se constatar que os templos situados em maciços cariocas possuem uma grande variedade litológica em seus revestimentos, detalhes e ornamentações. Estes revestimentos pétreos advêm de diversas partes do mundo, como Itália, Portugal, Bélgica, França e Brasil. Dentre os litotipos utilizados nestas igrejas, verificou-se que os gnaisses pertencentes aos maciços rochosos do Rio de Janeiro foram posicionados nas áreas externas das edificações sacras, enquanto outros revestimentos pétreos considerados mais delicados, como mármore, granitos e calcários, foram utilizados em suas áreas internas. Dessa forma, o estudo da relação entre as igrejas em maciços e os litotipos presentes nelas permite uma visão dos templos sob outra perspectiva e impulsiona a divulgação das geociências, atrelando-as a outras áreas de conhecimento, como cultura, história e arquitetura.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CETEM pela infraestrutura, ao CNPq pela bolsa e às administrações das igrejas visitadas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CARVALHO, O.J. (2009) Templos Católicos do Rio de Janeiro – Manual. Editora Vozes, 640 p., il., ISBN 9788590932604.

CPRM. 2004. Cartas Geológicas do Brasil ao Milionésimo – Folha Rio de Janeiro - SF.23.

GOOGLE EARTH. 2023.

IBGE. Censo. (2010) Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rj/rio-de-janeiro/pesquisa/23/22107>>. Acesso em: 20 mar. 2024.

RAMOS, K. (2023). A história por trás das igrejas católicas em cima de montes, morros e colinas e a afirmação da supremacia da igreja. LinkedIn.

RIBEIRO, A.R.S.V.P.; CERQUEDA, M.L.A; RIBEIRO, R.C.C. e SILVA, R.E.C. (2023) Geoturismo urbano: conhecendo as rochas das igrejas do bairro da Tijuca, no Rio de Janeiro.

STECKEL, E.A.; LIMA, L.C. e VENEU, M.G. (2021) Rio 456 anos: a Igreja na história da cidade. Editora PUC RIO, 320 p., ISBN 9786588831496.

VALERIANO, C.M. et al.; SILVA, L.C. (2012). Geologia e recursos minerais da folha Baía de Guanabara , Estado do Rio de Janeiro escala 1:100.000. CPRM, 156 p.

CIRCULARIDADE DO AÇO EM VEÍCULOS EM FINAL DE VIDA ÚTIL

CIRCULARITY OF STEEL IN THE END-OF-LIFE VEHICLES

Anna Fátima Freitas Valente

Aluno de Graduação da Engenharia Ambiental 6º período, UFRJ
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: setembro de 2023 a agosto de 2024
valente.anna.20221@poli.ufrj.br

Lúcia Helena Xavier

Orientador, Bióloga, D.Sc.
lxavier@cetem.gov.br

Luciana Contador

Coorientador, Bióloga, D.Sc.
lucianacontador@gmail.com

RESUMO

Com a elevada taxa de crescimento do Aquecimento Global nas últimas décadas, surgiu a economia circular com os seus princípios pautados na recuperação de valor a partir dos recursos naturais ou antropogênicos. Dessa forma, é possível aumentar a vida útil dos recursos, bem como reduzir as emissões dos gases de efeito estufa e a geração de resíduos sólidos. Os veículos, constituídos principalmente de aço, representam uma grande porção dos resíduos sólidos humanos. Após o fim da vida útil, o aço das sucatas pode ser reciclado para produzir o material novamente por meio de uma das duas rotas de produção do componente presentes no Brasil. A pesquisa consiste em um levantamento bibliográfico e uma análise a partir de informações estatísticas e públicas sobre a circularidade do aço proveniente de veículos que se encontram em final de vida útil. Os resultados indicam que a rota semi-integrada de produção do aço está dentro dos princípios da economia circular, reduzindo a poluição e reciclando as sucatas.

Palavras-chave: veículos em final de vida útil, economia circular, mineração urbana.

ABSTRACT

The circular economy emerged with its principles based on recovering value from natural or anthropogenic resources due to the high growth rate of Global Warming in last decades. In this way, it is possible to increase the useful life of resources, as well as reduce greenhouse gas emissions and the generation of solid waste. Vehicles, made mainly of steel, represent a large portion of human solid waste. After the end of its useful life, the steel present in scrap can be recycled to produce the material again through one of the two component production routes present in Brazil. The research consists of a bibliographic study and an analysis based on statistical and public information on the circularity of steel from vehicles that are at the end of their useful life. The results indicate that the semi-integrated steel production route is in accordance with the principles of the circular economy, with reduced pollution and recycling of scrap.

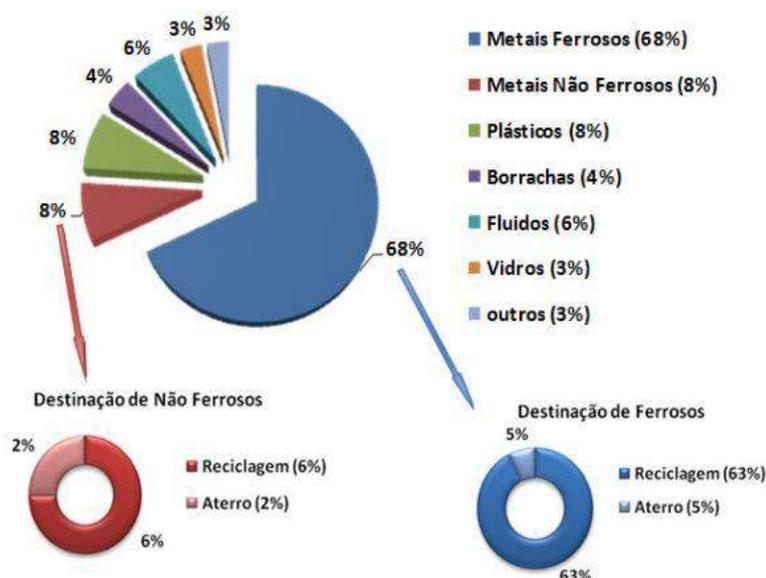
Keywords: end-of-life vehicles, circular economy, urban mining.

1. INTRODUÇÃO

A economia global está em um momento de transição de uma economia linear para uma economia circular devido à necessidade de unir o desenvolvimento econômico ao uso otimizado e sustentável de recursos, matéria-prima e energia. Essa demanda tem crescido nas últimas décadas com o agravamento do Aquecimento Global, evidenciando a necessidade de mudanças significativas no modelo econômico. Assim, surgiu a economia circular agregando, retendo e recuperando valor e, a partir disso, permitindo o aumento da vida útil dos veículos, que representam uma grande fração dos resíduos sólidos gerados pela atividade humana no mundo. Após o fim da vida útil, os resíduos antropogênicos desses automóveis serão aproveitados como recursos para obter matéria-prima secundária através da mineração urbana.

A mineração urbana consiste em um conjunto de processos que viabilizam a recuperação de materiais secundários a partir de reservas antropogênicas. Sendo assim, é fundamental para tornar a economia cada vez mais circular, reduzindo o acúmulo de resíduos sólidos e minimizando perdas de recursos energéticos ou materiais, como também a redução da geração de emissões. Além de que, comparada com a extração primária de minerais, contribui consideravelmente para a minimização das emissões de gases de efeito estufa e do consumo energético (XAVIER, 2023).

O principal material que constitui o carro é o aço, metal ferroso que possui produção energo-intensiva, isto é, requer muita energia para ser fabricado. Os metais ferrosos representam a maior fração do peso dos VFVs (68%) e possuem altas taxas de reciclagem, com apenas 5% dessa fração sendo destinada a aterros (Figura 1) (COIMBRA, 2017). Por conta da elevada densidade energética requerida para a produção do aço e sua fração significativa na composição dos veículos, é observada a necessidade de estabelecer a circularidade do material quando proveniente de veículos em final de vida útil (VFVs).



Fonte: Coimbra, 2017.

Figura 1: Porcentagem média ocupada por cada tipo de material nos veículos.

2. OBJETIVO

O objetivo principal do estudo foi o levantamento bibliográfico e a análise a respeito das práticas de circularidade relacionadas ao aço presente nos veículos automotivos em final de vida útil.

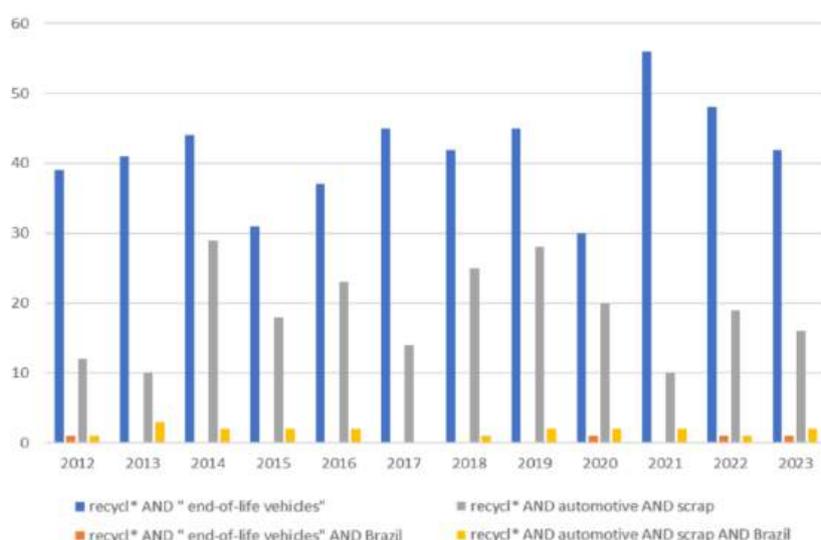
3. METODOLOGIA

A pesquisa teve como base a realização de análise bibliográfica sobre as estratégias de circularidade da indústria automotiva. Também foram realizadas análises de documentos, relatórios e dados públicos e estatísticos relacionados aos veículos em final de vida útil.

O levantamento bibliográfico foi realizado em duas etapas. A primeira etapa consistiu em uma análise preliminar realizada a partir de um conjunto de sites de busca de artigos científicos e a segunda a partir exclusivamente da base Scopus. Foram realizadas pesquisas nas plataformas de pesquisa Science Direct; Google Acadêmico e Google. Para tanto, foram utilizados os seguintes termos de busca: `recycl* AND "end-of-life vehicles" AND Brazil`; `recycl* AND "end-of-life vehicles"`; `recicl* AND "veículos inservíveis"`; `recicl* AND "veículos inservíveis" AND Brasil`; `recicl* AND veículos em "final de vida"`; `recicl* AND veículos em "final de vida" AND Brasil`.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

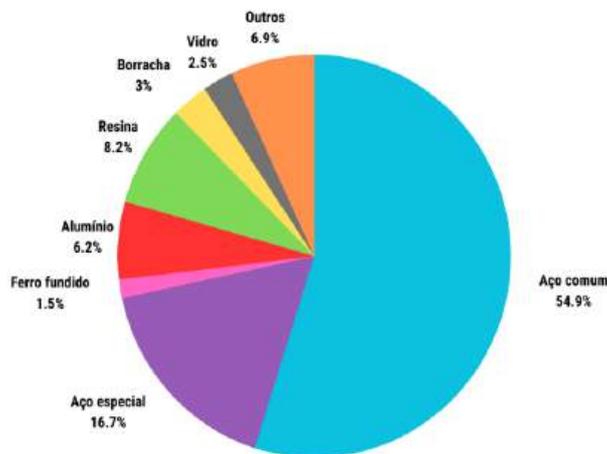
A análise bibliométrica realizada a partir do levantamento e análise de artigos a partir da base Scopus demonstra o baixo número de artigos entre os anos de 2012 e 2023 sobre a mineração urbana no Brasil a partir de veículos em final de vida (Figura 2).



Fonte: Elaboração própria.

Figura 2: Publicações na base Scopus para os termos de busca de 2012 a 2023.

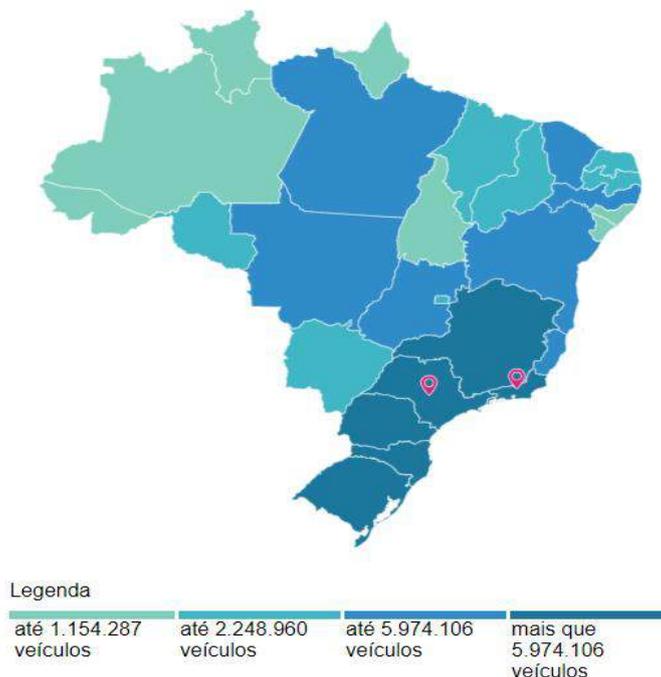
Os veículos possuem em sua composição diversos materiais que podem ser reciclados (Figura 3) (CARTILHA DE DESTINAÇÃO DE MATERIAIS VEICULARES, 2020). A variação da composição dos veículos ocorre devido à substituição de materiais em aprimoramento tecnológico, buscando a eficiência energética, melhor performance e atendimento aos requisitos de segurança.



Fonte: Associação Brasileira de Engenharia Automotiva, 2020.

Figura 3: Porcentagem média dos materiais que compõem os veículos.

No ano de 2023, o setor industrial automobilístico brasileiro representa 20% do Produto Interno Bruto (PIB) industrial do país, contando com 57 fábricas, das quais a maioria está localizada nas Regiões Sul e Sudeste. O Brasil é o 9º maior produtor de veículos automotores do mundo e o 6º maior mercado interno (ANFAVEA, 2024). A maior parte dos veículos circulantes também estão concentrados nas Regiões Sul e Sudeste (Figura 4).



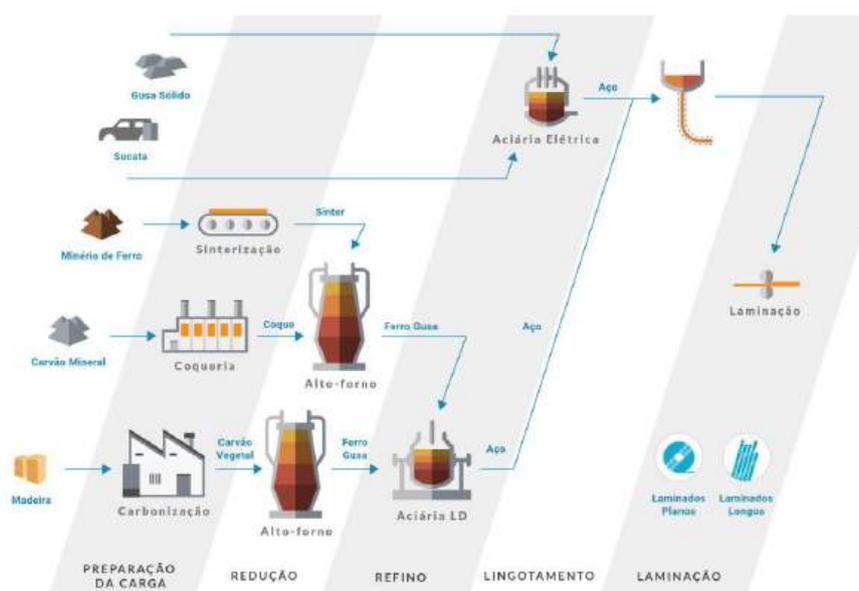
Fonte: IBGE, 2022.

Figura 4: Mapa da concentração da frota pelo Brasil.

A idade média dos veículos no ano de 2022 era de 10 anos e 7 meses (SINDIPEÇAS, 2019), o envelhecimento da frota tem sido observado desde 2014. A frota envelhecida aumentará o número de veículos inservíveis em pátios do DETRAN em todo o país.

A produção do aço, principal componente dos automóveis, ocorre pela rota integrada ou pela semi-integrada no Brasil (Figura 5) (AÇO BRASIL, 2021). A rota integrada representa mais de 80% da produção do aço brasileiro, sendo dividida nas etapas de redução, refino e laminação. Na etapa da redução são utilizados os alto-fornos, responsáveis por cerca de 75% das emissões de dióxido de carbono (CO₂) provenientes da produção do aço (AÇO BRASIL, 2010).

A rota semi-integrada possui mesmas etapas que a integrada, com exceção da etapa de redução. Para produzir o aço são utilizados os fornos elétricos a arco (também chamados de aciarias elétricas), capazes de reciclar a sucata proveniente dos VFVs, transformando-a em aço de alta qualidade. Como o aço é um material altamente reciclável, é possível que ele passe pelo processo de reciclagem diversas vezes sem que ocorram perdas em sua qualidade. Os fornos elétricos também possuem elevada eficiência energética e menor emissão de Gases de Efeito Estufa (GEE), devido à substituição dos combustíveis fósseis pela eletricidade, sendo uma opção mais sustentável, econômica e compatível com os princípios da economia circular.



Fonte: Aço Brasil, 2021.

Figura 5: Rotas de produção do aço.

5. CONCLUSÃO

Com o aumento dos VFVs nos pátios dos DETRANs, especialmente nas Regiões Sul e Sudeste, haverá uma maior disponibilidade de sucata para ser destinada para siderurgias. Assim, o aço poderá ser recuperado através dos fornos elétricos a arco, rota secundária de produção do componente, emitindo menos gases do efeito estufa e com alta taxa de eficiência energética em comparação com a rota primária de produção do aço. Portanto, a cadeia de produção do aço através da rota semi-integrada está de acordo com os princípios da economia circular, mantendo o material em circulação, reduzindo a poluição e contribuindo para que o Aquecimento Global seja desacelerado.

6. AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem a bolsa concedida pelo CNPq para o desenvolvimento da pesquisa (Processo 124731/2023-6) e à Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação SETEC/MCTI por apoiar o Projeto RECUPER3 realizado pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANFAVEA. Anuário Digital 2024. Disponível em: <https://anfavea.com.br/site/wp-content/uploads/2024/05/ANFAVEA-ANUARIO-DIGITAL-2024-NOVOATUALIZADOalta_compressed.pdf> Acesso em: 30 mai. 2024.

Associação Brasileira de Engenharia Automotiva. Brasil. Cartilha de Destinação de Materiais Veiculares. AEA, 2020. Disponível em: <<https://aea.org.br/inicio/wp-content/uploads/2020/12/CartilhaDestinacaoFinalAEA.pdf>> Acesso em: 1 ago. 2023.

COIMBRA, N. Sistema de reciclagem de veículos em final de vida: uma proposta ambientalmente mais sustentável para o cenário brasileiro. 2017. 102p. Dissertação (Pós-Graduação Mestrado Profissional em Engenharia de Produção) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (Brasil).

Instituto Aço Brasil. Emissões de Gases de Efeito Estufa nos Processos Industriais - Produção de Metais. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações, 2010. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/inventario-gee-sp/wp-content/uploads/sites/34/2014/04/brasil_mcti_ferro_aco.pdf> Acesso em: 10 jul. 2024.

Instituto Aço Brasil. Relatório de Sustentabilidade 2020. Disponível em: <<https://acobrasil.org.br/relatoriodesustentabilidade/index.html#home>> Acesso em: 3 out. 2023.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Frota de veículos. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pesquisa/22/28120?indicador=28120&ano=20>> Acesso em: 6 fev. 2024.

SINDIPEÇAS 2019. Relatório frota circulante. Disponível em: https://www.sindipeças.org.br/sindinews/Economia/2019/RelatorioFrotaCirculante_Maio_2019.pdf

XAVIER, L.H.; OTTONI, M.; ABREU, L.P.P. A comprehensive review of urban mining and the value recovery from e-waste materials. Resources, Conservation and Recycling, vol. 190, p. 106840, 1 mar. 2023.

ESTUDOS DE CONCENTRAÇÃO DE MINÉRIO BAUXÍTICO POR FLOTAÇÃO

BAUXITE ORE CONCENTRATION STUDIES BY FLOTATION

Bárbara Monsores Simioni

Aluna de Graduação em Processos Químicos, 6º período, Instituto Federal de
Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro (IFRJ)
Período PIBITI/CETEM: julho de 2023 a julho de 2024
barbara.monsores@outlook.com

Elves Matiolo

Orientador, Engenheiro de Minas, D.Sc.
ematiolo@cetem.gov.br

Thais Oliveira de Siqueira

Coorientadora, Engenheira Química, B.Sc.
tsiqueira@cetem.gov.br

RESUMO

O beneficiamento da bauxita é realizado, geralmente, por meio de operações unitárias, como cominuição, cicloneamento, separação magnética, entre outras. Entretanto, estudos de flotação têm sido realizados como uma alternativa na produção de concentrados de alumínio. Assim, esse trabalho teve por objetivo avaliar a concentração de alumínio por meio da flotação de caolinita (sílica reativa) na configuração reversa a fim de atingir as seguintes especificações técnicas de processo: teor de SiO₂ reativa (re) < 4%, teor de Al₂O₃ aproveitável (ap) > 50% e razão Al₂O₃/SiO₂ > 10. Após os testes realizados, verificou-se que as recuperações metalúrgicas de Al₂O₃ ap variaram entre 51,9% e 95,7% para o Flotador 16939, e entre 72,2% e 97,4% para o Flotador 5530. O Flotador 16939 apresentou razões de Al/Si, que variaram entre 6,9 e 12, enquanto o Flotador 5530 atingiu valores de 6,7 a 9,8. O ajuste de pH 7 apresentou o melhor desempenho metalúrgico comparado aos outros valores de pH, alcançando um teor de Al₂O₃ ap entre 41,9% e 47,9% com teor de SiO₂ re entre 4% e 6,3% para o Flotador 16939, bem como teores de 43,1% a 46,1% de Al₂O₃ ap e teor de SiO₂ re entre 4,4% e 6,5% para o Flotador 5530. Apesar de atingir as especificações de SiO₂ re e a razão Al₂O₃/SiO₂, as perdas de Al₂O₃ ap foram elevadas, demonstrando que a flotação não é uma técnica eficiente na concentração de alumínio, conforme já é corroborado pela Literatura devido à dificuldade intrínseca à flotabilidade de minerais como a caolinita.

Palavras-chave: bauxita, alumínio, flotação.

ABSTRACT

Bauxite is generally processed using unit operations such as comminution, cycloning, magnetic separation, among others. However, flotation studies have been carried out as an alternative in the production of aluminum concentrates. Therefore, the aim of this work was to evaluate the concentration of aluminum through the flotation of kaolinite (reactive silica) in the reverse configuration in order to achieve the following technical process specifications: reactive SiO₂ content (re) < 4%, usable Al₂O₃ content (ap) > 50% and Al₂O₃/SiO₂ ratio > 10. After the tests carried out, it was found that the metallurgical recoveries of Al₂O₃ ap varied between 51.9% and 95.7% for Flotador 16939, and between 72.2% and 97.4% for Flotador 5530. Flotador 16939 showed Al/Si ratios ranging from 6.9 to 12, while Flotador 5530 reached values of 6.7 to 9.8. The pH 7 setting showed the best metallurgical performance compared to the other pH values, achieving an Al₂O₃ ap content of between 41.9% and 47.9% with a SiO₂ re content of between

4% and 6.3% for Flotador 16939, as well as Al_2O_3 ap contents of between 43.1% and 46.1% and a SiO_2 re content of between 4.4% and 6.5% for Flotador 5530. Despite reaching the SiO_2 re specifications and the Al_2O_3 / SiO_2 ratio, the losses of Al_2O_3 ap were high, demonstrating that flotation is not an efficient technique for concentrating aluminum, as is already corroborated in the literature due to the intrinsic difficulty in the flotability of kaolinite.

Keywords: bauxite, aluminum, flotation.

1. INTRODUÇÃO

Os recursos globais de bauxita estão estimados entre 55 e 75 bilhões de toneladas, sendo o Brasil detentor de 2.700.000 reservas de bauxita (USGS, 2023). No primeiro trimestre de 2024, o minério de bauxita obteve uma participação de 1,9% no setor mineral, o que equivale a 1,3 bilhões de reais arrecadados. Apesar dessa participação não ser tão significativa, as exportações de bauxita aumentaram cerca de 40,4% em relação a 2023 (IBRAM, 2024). Anualmente, a produção de bauxita atinge cerca de 120 milhões de toneladas, no qual 95% dessa produção, aproximadamente, é destinada à obtenção de alumínio metálico, resultando em um produto metálico final de 40 milhões de toneladas por ano (MÁRTIRES, 2001).

O alumínio metálico é obtido a partir do minério de bauxita beneficiada através do processo Bayer, seguido do processo Hall-Héroult. No entanto, para que a produção de alumínio seja economicamente viável, é necessário que o minério apresente entre 50 e 55% de alumina (Al_2O_3) e um teor mínimo de 30% de alumínio aproveitável (SAMPAIO; ANDRADE; DUTRA, 2005). Um fator importante a ser considerado no beneficiamento da bauxita metalúrgica é a razão de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (Al/Si), a qual deve ser superior a 10, tendo em vista que essa relação afeta diretamente o processo Bayer. Razões de Al_2O_3 abaixo de 10 requerem a sinterização do minério previamente ao processo Bayer, resultando assim em um alto consumo de energia e, conseqüentemente, aumentando os custos da produção (MASSOLA, 2008). No Brasil, o beneficiamento de bauxita ocorre por meio de etapas de adequação de granulometria e redução das lamas, como britagem, escrubagem, classificação, separação densitária e magnética, filtração (GANCEV, 2009).

Nesse contexto, pesquisadores têm estudado a possibilidade de implementar a flotação como uma alternativa aos métodos tradicionais de concentração de bauxita. A ausência da flotação direta das bauxitas na prática industrial é justificada por fatores como a adsorção de coletores no concentrado que afetam o processo Bayer e elevado custo para atingir maiores recuperações (HU et al., 2003). Além disso, o uso da flotação reversa da bauxita não é aplicado pela dificuldade de flotabilidade dos aluminossilicatos no processo, como a caolinita, um dos principais minerais de ganga presentes na bauxita. Tal fato se deve ao caráter hidrofílico do mineral, constatado por Li et al., (2020) pela medição do ângulo de contato das suas partículas com as bolhas. Dessa forma, no presente estudo foi avaliado a viabilidade técnica do uso da flotação reversa de caolinita como um método de concentração.

2. OBJETIVO

Esse estudo tem como finalidade a avaliação da viabilidade técnica de concentração do minério bauxítico por meio da flotação de caolinita na configuração reversa objetivando atingir as especificações técnicas previamente determinadas e listadas a seguir:

- Teor de sílica reativa (SiO_2 re) abaixo de 4%;
- Teor de alumina aproveitável (Al_2O_3 ap) acima de 50%;
- Razão Al_2O_3 ap/ SiO_2 re (Al/Si) acima de 10.

3. METODOLOGIA

3.1. Preparação da Amostra

Foram recebidos 1200 kg de amostra na forma de polpa acondicionada em 48 bombonas de 15 litros, proveniente de uma planta de concentração de minério bauxítico, localizada na região amazônica. Previamente aos ensaios de flotação, a amostra passou pelas seguintes etapas:

- Caracterização física da amostra da alimentação da flotação (determinações da porcentagem de sólidos da polpa, da densidade por meio da picnometria a gás hélio e da distribuição granulométrica por difração a laser e peneiramento a úmido);
- Caracterização química da amostra do minério bauxítico;
- Caracterização mineralógica por Difração de Raios X (DRX) através do método *Rietveld*.

3.2. Ensaios de Flotação

Foi avaliado o efeito do tipo e dosagem de coletor e também o efeito do pH. Foram avaliados os coletores Flotador 16939 e Flotador 5530 na flotação de caulinita em escala de bancada. Utilizou-se uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 5% para ajustar o pH para três valores diferentes (pH 7, 8 e 9). Os ensaios de flotação foram realizados em escala de bancada com uso de uma célula mecânica convencional da marca DENVER, modelo D12, equipada com inversor de frequência. O circuito consistiu apenas de uma etapa *rougher*, utilizando uma cuba de 3L. A porcentagem de sólidos no condicionamento foi de 35% e, posteriormente, diluiu-se a polpa para 20% na flotação. O ar foi autoaspirado e a vazão foi de 3,6 L/min. O tempo de condicionamento do coletor foi de 3 minutos. A rotação no condicionamento foi de 750 RPM, enquanto a da flotação foi de 1.500 RPM. Ao final dos testes, os produtos gerados na flotação, o concentrado (fração afundada) e o rejeito (fração coletada na espuma) foram filtrados, pesados e enviados para a análise química.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da Amostra

A amostra da alimentação da flotação foi caracterizada quanto a sua composição química através do método de Fluorescência de Raios X (FRX), a qual está representada na Tabela 1, destacando-se os teores de Al_2O_3 ap de 42,05% e de SiO_2 re de 7,0%.

Tabela 1. Composição química da amostra alimentação da flotação.

Teores (%)					
Al_2O_3 ap	SiO_2 re	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2
42,05	7,0	49,35	11,7	7,9	3,8

Em relação à distribuição granulométrica, o P_{80} apresentado foi de 109 μm e 29% da amostra é passante em 38 μm . A Figura 1 apresenta a composição mineralógica da amostra cabeça, determinada através do DRX (*Refinamento Rietveld*), que é composta por 78,7% de gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), principal mineral portador do alumínio. Os demais componentes são a hematita com 11,3%, 4,7% de goethita, 3,9% de caulinita e 1,4% de outros minerais (zirconita, quartzo e anastásio).

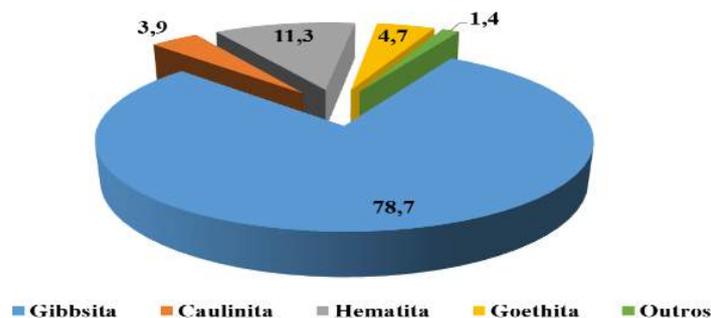


Figura 1: Caracterização mineralógica da amostra cabeça.

4.2. Ensaios de Flotação

A Figura 2 apresenta as curvas do teor versus recuperação de Al_2O_3 ap para cada coletor. O Flotador 16939 apresentou um teor médio Al_2O_3 ap de 45% com recuperações metalúrgicas que variaram entre 51,9% e 95,7%. O Flotador 5530, por sua vez, apresentou um teor médio de Al_2O_3 ap de 44,1% e recuperações que variaram entre 72,2% e 97,4%.

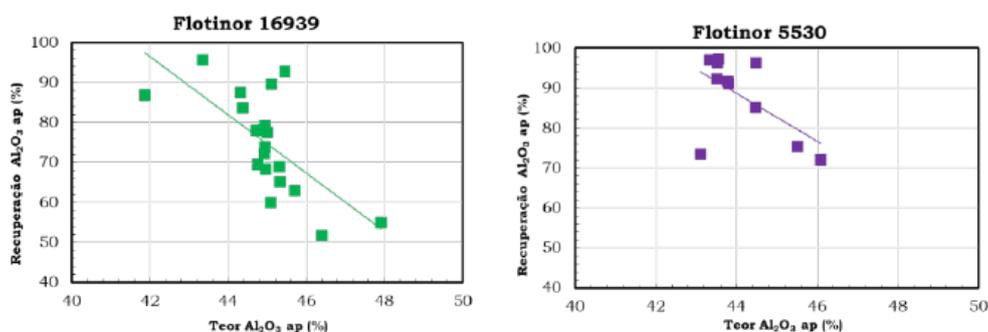


Figura 2: Curva teor versus recuperação de Al_2O_3 ap.

Nos ensaios de flotação foram utilizadas dosagens de Flotador 16939 de 25 a 200 g/t e Flotador 5530 de 25 a 125 g/t. A Figura 3 apresenta o efeito da dosagem de coletor sobre a razão de Al/Si no afundado. Os resultados indicaram que o emprego do Flotador 16939 resultou em razões maiores de Al/Si, que variaram entre 6,9 e 12, enquanto o Flotador 5530 atingiu valores de 6,7 a 9,8.

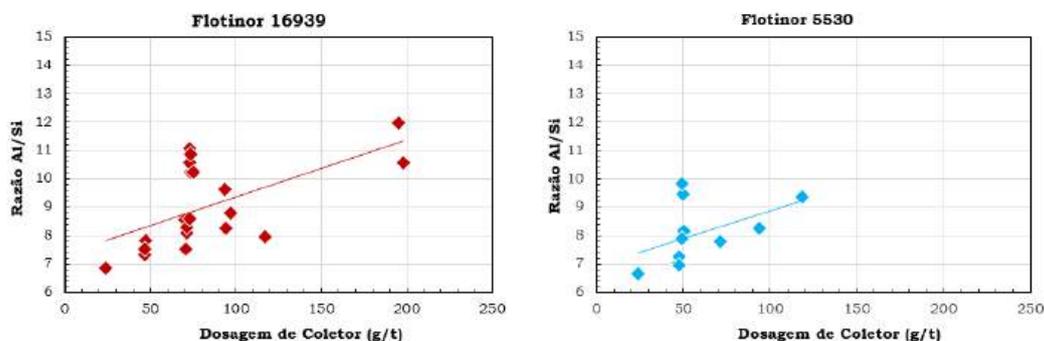


Figura 3: Efeito da dosagem dos coletores sobre a razão Al/Si no afundado.

A Figura 4 exibe as curvas do teor de Al_2O_3 ap versus teor de SiO_2 re, considerando diferentes valores de pH. Os testes com o ajuste de pH para o valor 7,0 apresentaram um melhor desempenho metalúrgico, uma vez que esse ajuste possibilitou alcançar teores mais altos de Al_2O_3 ap e menores valores do contaminante SiO_2 re, em geral, para ambos os coletores usados.

Para o Flotador 16939, o teor de Al_2O_3 ap variou entre 41,9% e 47,9% com teor de SiO_2 re entre 4% e 6,3%. Já o uso do Flotador 5530 resultou em teores de 43,1% a 46,1% de Al_2O_3 ap e teor de SiO_2 re entre 4,4% e 6,5%.

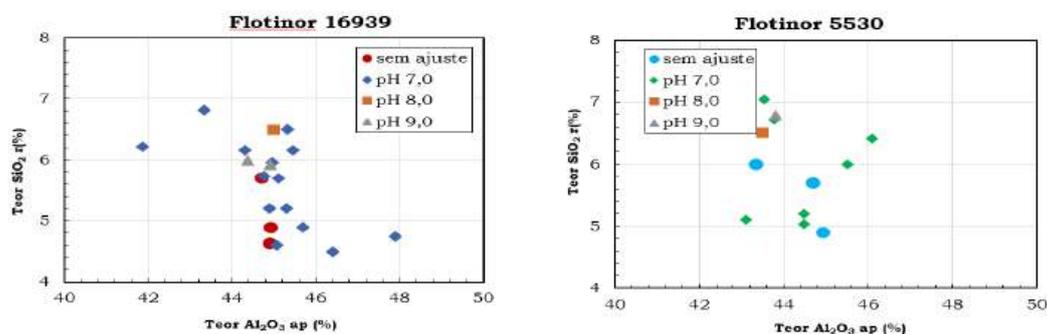


Figura 4: Curva teor de Al_2O_3 ap versus teor de SiO_2 em cada ajuste de pH.

5. CONCLUSÃO

Mediante os resultados obtidos, observou-se que os dois coletores apresentaram teores próximos de Al_2O_3 ap, porém o Flotador 5530 atingiu uma maior recuperação metalúrgica (97,4%) quando comparado ao Flotador 16939 (95,75%). O Flotador 5530 não atingiu a especificação técnica da razão de Al/Si acima de 10, objetivo já alcançado com o uso do Flotador 16939. Apesar da maior razão de Al/Si (12) ser atingida na condição de 200 g/t do Flotador 16939, a dosagem definida como ótima foi de 75 g/t, pois com essa dosagem foi possível atingir a razão Al/Si acima de 10, utilizando uma quantidade menor de coletor. Os testes realizados com o ajuste de pH 7 apresentaram um melhor desempenho metalúrgico dentre todos os ajustes de pH testados, atingindo valores máximos de Al_2O_3 ap tanto com o Flotador 16939 quanto com o 5530 (47,9% e 46,1% respectivamente) e valores mais baixos de SiO_2 re, 4,2% (Flotador 16939) e 5,9% Flotador (5530). Embora alguns ensaios de flotação tenham atingido a especificação técnica de SiO_2 re, não foi possível obter um concentrado com teor de Al_2O_3 ap acima de 50%, além de uma recuperação de Al_2O_3 ap consideravelmente baixa, o que inviabiliza a aplicação dessa tecnologia na concentração de alumínio em escala industrial. Tal fato pode ser justificado pela dificuldade inerente à flotabilidade da caolinita cuja superfície mineral possui caráter naturalmente hidrofílico, apresentando baixa probabilidade de adesão às bolhas de ar.

6. AGRADECIMENTOS

Minha eterna gratidão aos orientadores, Elves Matiolo e Thais Siqueira, pela assistência, pelo apoio e conhecimento fornecido. Agradeço ao CETEM pela estrutura. Sou grata ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) por conceder a bolsa de iniciação tecnológica, a qual foi imprescindível para este trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GANCEV, RENATA KURUSU. Concentração de bauxita por flotação reversa. Universidade de São Paulo, 2009.

HU, Y.; X. LIU, X. e ZHENGHE, X. (2003). Role of cristal structure in flotation separation of diaspore from kaolinite, pyrophyllite and illite. Minerals Engineering, vol. 16, p. 219-227.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO - IBRAM. Dados Ibram – Setor mineral - 1º tri de 2024. 2024. Disponível em: <https://ibram.org.br/publicacoes/>. Acessado em: 05 jun 2024.

LI, Y.; XIA, W.; PENG, Y.; LI, Y.; XIE, G. Effect of ultrafine kaolinite particles on the flotation behavior of coking coal. Int J Coal Sci Technol 7, 623-632 (2020). <https://doi.org/10.1007/s40789-020-00304-5>.

MÁRTIRES, R.A.C. Alumínio. Balanço Mineral Mineral Brasileiro, DNPM. 2001.

MASSOLA, C.P. Flotação reversa da bauxita de Mirai, MG. 2008. 85 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

SAMPAIO, J.A.; ANDRADE, M.C.; DUTRA, A.J.B. Bauxita. In: LUZ, A.B. et al. Rochas e minerais industriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. p. 279-303.

USGS. Mineral Commodity Summaries 2023. Reston, Virginia: U.S. Geological Survey. 2023.

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA IDENTIFICAÇÃO DE DEPÓSITOS DE HALLOYSITA NO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

MINEOLOGICAL CHARACTERIZATION AND METHODOLOGY DEVELOPMENT FOR HALLOYSITE DEPOSIT IDENTIFICATION IN THE STATE OF RIO DE JANEIRO

Beatriz Vieira Coelho

Aluna de Graduação da Geofísica 9º período - UFF
Período como PIBIC: setembro de 2023 a agosto de 2024
becoelho@id.uff.br

Luiz Carlos Bertolino

Orientador, Geólogo, D.Sc
lcbertolino@cetem.gov.br

Victor Matheus Joaquim Salgado Campos

Coorientador, Geólogo, D.Sc.
vsalgado@id.uff.br

RESUMO

A halloysita é um mineral do grupo dos argilominerais e politipo da caulinita, que é encontrada em uma rocha de granulometria fina denominada caulim. Algumas das principais aplicações da halloysita incluem a indústria de papel, farmacêutica e nanotecnológica. O objetivo do estudo é caracterizar de forma mineralógica e química o caulim encontrado em um pegmatito no município de Paraíba do Sul, localizado no Rio de Janeiro. Além da tentativa de desenvolvimento de um novo método para a prospecção geofísica de depósitos do mineral utilizando aerogamaespectrometria. Com base nisso, foram extraídas amostras de caulim de um pegmatito localizado no município de Paraíba do Sul (RJ), em que foram realizadas análises de difratometria de raios X, espectrometria de fluorescência de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Outra amostra de caulim da região de Cantagalo foi analisada em equipamento de HPGe para aquisição de dados gamaespectrométricos, já que nela foi encontrada uma elevada quantidade de halloysita. O estudo traz contribuições importantes para a caracterização e identificação de novos depósitos de halloysita no estado do Rio de Janeiro, impulsionando o desenvolvimento da atividade mineradora na região.

Palavras-chave: halloysita; pegmatitos; aerogamaespectrometria; Rio de Janeiro.

ABSTRACT

Halloysite is a mineral from the group of clay minerals and a polymorph of kaolinite, found in a fine-grained rock called kaolin. Some of the main applications of halloysite include the paper, pharmaceutical, and nanotechnology industries. The objective of the study is to mineralogically and chemically characterize the kaolin found in a pegmatite in the municipality of Paraíba do Sul, located in Rio de Janeiro. In addition, there is an attempt to develop a new method for geophysical prospecting of mineral deposits using aerogamma spectrometry. Based on this, kaolin samples were extracted from a pegmatite located in Paraíba do Sul (RJ), where X-ray diffraction analysis, X-ray fluorescence spectroscopy, and scanning electron microscopy were performed. Another sample of kaolin from the Cantagalo region was analyzed using HPGe equipment for gamma spectrometric data acquisition, as it contained a high quantity of halloysite. The study provides important contributions to the characterization and identification of new halloysite deposits in the state of Rio de Janeiro, boosting the development of mining activities in the region.

Keywords: halloysite; pegmatites; aerogamaspectrometry; Rio de Janeiro.

1. INTRODUÇÃO

A halloysita é um mineral do grupo dos argilominerais que possui uma composição de Al, Si, O e H. Dentro da esfera da mineralogia, esse argilomineral se distingue da caulinita não apenas pelo seu teor de água na composição, apresentando uma molécula adicional de água, mas também por sua morfologia única, caracterizada por uma estrutura prismática ou tubular. Essa particularidade aumenta a área de superfície de contato do mineral, levando-o a ser utilizado em indústrias de maior sofisticação (JOUSSEIN et al., 2005). As partículas de halloysita exibem quatro tipos de formas: esferoidais, placóides, prismáticas e tubulares, sendo esta última a mais predominante. A aplicação deste mineral está diretamente ligada à sua forma tubular, que facilita seu uso na produção de papel, na indústria farmacêutica como transportador de princípios ativos, e na agricultura para melhorar a retenção de potássio no solo (CHURCHMAN et al., 2016). Nesse viés, os nanotubos de halloysita são conhecidos por sua segurança tanto para o meio ambiente quanto para os seres humanos, viabilizando seu uso na nanotecnologia de maneira ecologicamente sustentável (KAMBLE et al., 2012).

2. OBJETIVO

O objetivo central da pesquisa é caracterizar mineralogicamente e quimicamente um potencial depósito de halloysita no município de Paraíba do Sul (RJ). Além disso, procura-se estabelecer uma nova metodologia para a prospecção geofísica do mineral através do uso combinado de gamaespectrometria laboratorial e aerogamaespectrometria.

3. METODOLOGIA

Um trabalho de campo foi feito em uma antiga lavra de caulim localizada no município de Paraíba do Sul, onde foram coletadas amostras nomeadas de PS-2A, PS-2B, PS-2C e PS-2D.

No Laboratório de Argilas Aplicadas do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), as amostras foram pesadas e levadas à estufa para secagem. Após esses processos, foi utilizado o britador de mandíbula para reduzir o tamanho das partículas, tornando-as menores que 2 μm . Cada amostra foi inicialmente misturada usando pilhas cônicas e longitudinais a fim de homogeneizá-las, sendo divididas em porções de 500g. Uma parte foi separada para análise mineralógica completa (fração bruta). Em seguida, passaram por uma classificação granulométrica úmida para partículas de tamanho inferior a 20 μm , dispersas em água, e foram submetidas à separação magnética usando o equipamento Boxmag Rapid (14.000 Gauss). Isso resultou em duas frações: magnética, que não foi considerada para o estudo, e não magnética, seca a 60°C e usada na análise subsequente. Uma parte da fração não magnética abaixo de 20 μm foi concentrada usando o método de suspensão, baseado na Lei de Stokes. Neste método, amostras entre 4,8 e 5g foram agitadas em provetas com água destilada, gerando turbulência com um bastão de vidro. Após algumas horas, o material mais fino suspenso foi recolhido por sufoação, transferido para placas de Petri de teflon e seco em estufa por 24 horas, resultando em uma fração menor que 2 micras. As amostras foram caracterizadas mineralogicamente usando difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com análise por espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS), e fluorescência de raios X (FRX) no Centro de Tecnologia Mineral e no Laboratório de Sedimentologia da Universidade Federal Fluminense (UFF). Por fim, foi utilizada a Escala de cores de Munsell, para serem identificadas as cores apresentadas por cada amostra.

Neste trabalho, também foram utilizadas três amostras de caulim de um pegmatito já caracterizado mineralógica e quimicamente (SALGADO-CAMPOS et al., 2022) nomeado Exposição, no município de Cantagalo, sendo esse portador de elevados teores de halloysita pura, para a tentativa de desenvolvimento de um novo método de prospecção geofísica para potenciais depósitos de halloysita em pegmatitos. Essas amostras foram analisadas em equipamento *High Purity Germanium* (HPGe), um tipo de detector de radiação gama que capta a radiação natural do material nele inserido. O HPGe possui uma estrutura de refrigeração por

nitrogênio líquido, o que resulta numa melhor captação de raios gama, e seus radioelementos possuem janelas de energia bem características por seus fotopicos, indicando o elemento detentor do range de atividade por energia da amostra.

Nesse contexto, por meio do programa InterSpec, foram interpretados os resultados dos espectros, indicando a quantidade de radiação dos elementos Potássio, Tório e Urânio emitida pela amostra. A partir disso, foi usado o mapa ternário do Rio de Janeiro com os dados quantitativos adquiridos durante o projeto, identificando os elementos K, Th e U. Os dados desse mapa foram obtidos por meio de levantamentos aéreos, disponibilizados pelo projeto 1117 do Serviço Geológico do Brasil (CPRM). Assim, foi possível avaliar regiões no estado, com enfoque na Área Cantagalo-São Fidelis da Província Pegmatítica do Rio de Janeiro, que apresentam valores semelhantes aos adquiridos em laboratório ao pegmatito Exposição, ou seja, potenciais regiões que possam hospedar depósitos de halloysita.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas amostras do pegmatito de Paraíba do Sul, os resultados da análise por difração de raios-X (DRX) indicaram, nas porções brutas e nas frações menores que 20 µm de cada amostra, a presença de quartzo, cujo pico principal aparece em 3,34Å, com um segundo pico em 4,25Å. A caulinita e/ou halloysita também foram identificadas, com picos principais em 7,23Å em todas as amostras e nos três tipos de frações analisadas, com maior concentração nas frações menores que 2 micras. Além disso, foi detectada a presença de talco nas amostras PS-2A e PS-2C, tanto nas frações brutas quanto nas menores que 20 micras, com seu pico em 2,46Å. A Escala de cores de Munsell foi utilizada para identificar os códigos de cores das amostras PS-2A, PS-2B, PS-2C e PS-2D, que se apresentaram como, respectivamente, 10R 7/4, 5R 8/2, 5Y 8/4 e 5RP 8/2.

Análises utilizando MEV foram realizadas para identificar a presença de halloysita e para descrever a textura desse mineral. Os resultados indicaram que as amostras examinadas contêm caulinita e halloysita. A halloysita foi observada com uma morfologia tubular, enquanto o talco foi encontrado nas amostras com uma estrutura lamelar.

As análises de FRX foram conduzidas nas amostras para avaliar a composição química do material. Foi identificada a presença de SiO₂ e Al₂O₃ em todas as frações, além de uma quantidade significativa de MgO, o que leva, de fato, à possibilidade da presença de talco.

Nas amostras do pegmatito de Cantagalo, os resultados gerados pelo HPGe, revelaram as quantidades de energia liberada pelos elementos K (%), Th (ppm) e U (ppm). A quantidade mínima e máxima da radiação gama emitida por cada porção, foram importantes para determinar a faixa de energia resultante de cada elemento e concentrar as regiões que apresentam emissão de gama entre esses valores. A quantidade mínima e máxima de energia liberada pelo K, Th e U foram, respectivamente, 2.34 e 4.07; 6.07 e 10.55; 8.01 e 19.75. Com isso, tais valores foram filtrados do mapa aerogamaespectrométrico do Rio de Janeiro (Projeto 1117 da CPRM). Foi observado que o pegmatito Exposição, presente na região do Cantagalo, está dentro da região filtrada em nos mapas aerogamaespectrométrico de Th, enquanto não houve sobreposição nos mapas de K e U.

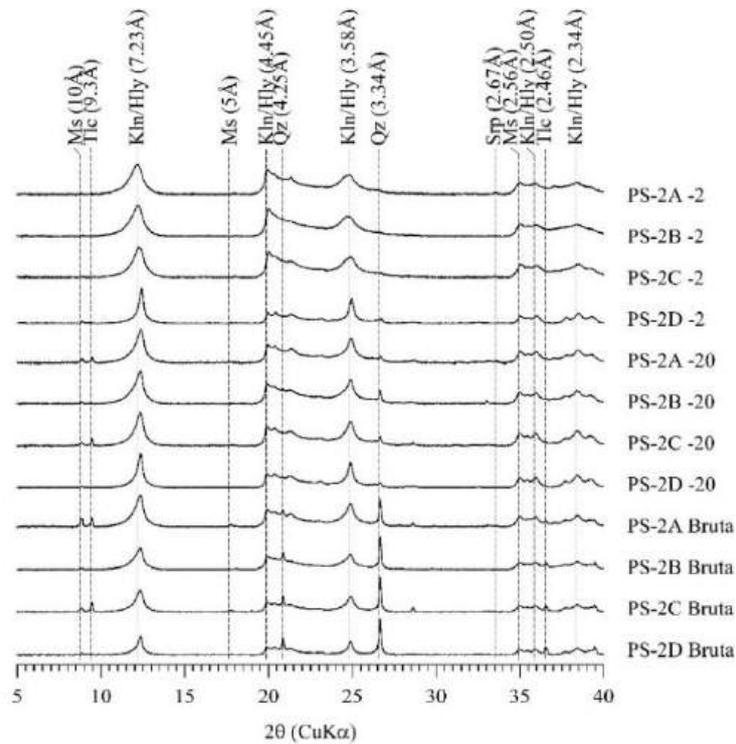


Figura 1: Difratomogramas de raios X das amostras PS-2A, PS-2B, PS-2C e PS-2D subdivididas em frações menor que 2 micras, menor que 20 micras e bruta. Ms: muscovita; Tlc: talco; Kln: caulinita; Hly: halloysita; Qtz: quartzo; Srp: serpentina.

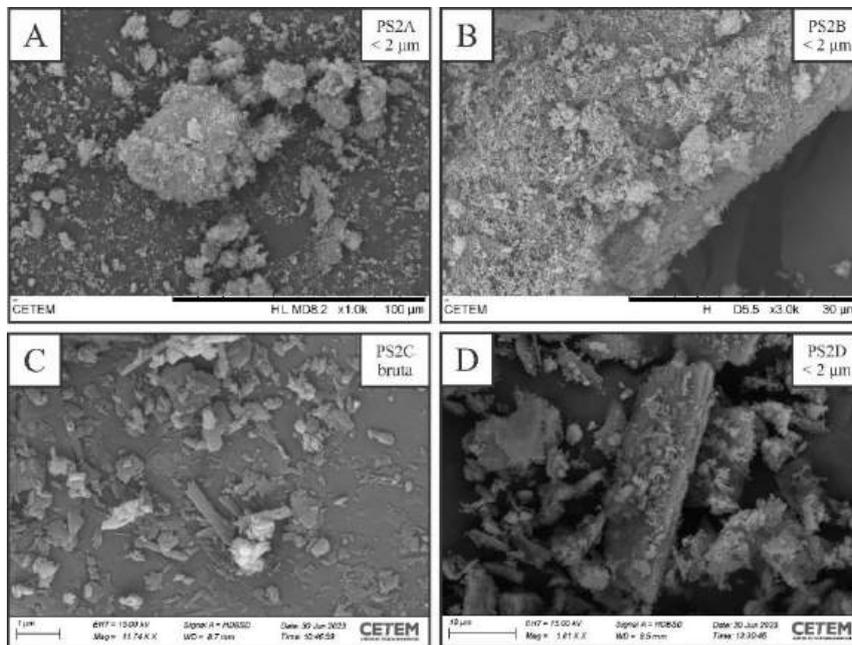


Figura 2: Imagens de microscopia eletrônica de varredura. A) Aglomerado de caulinita e halloysita na fração PS-2A <2μm. B) Aglomerado de caulinita e halloysita na fração PS-2B <2μm. C) Halloysita tubular na fração PS-2C bruta. D) Talco na fração PS-2D <2μm.

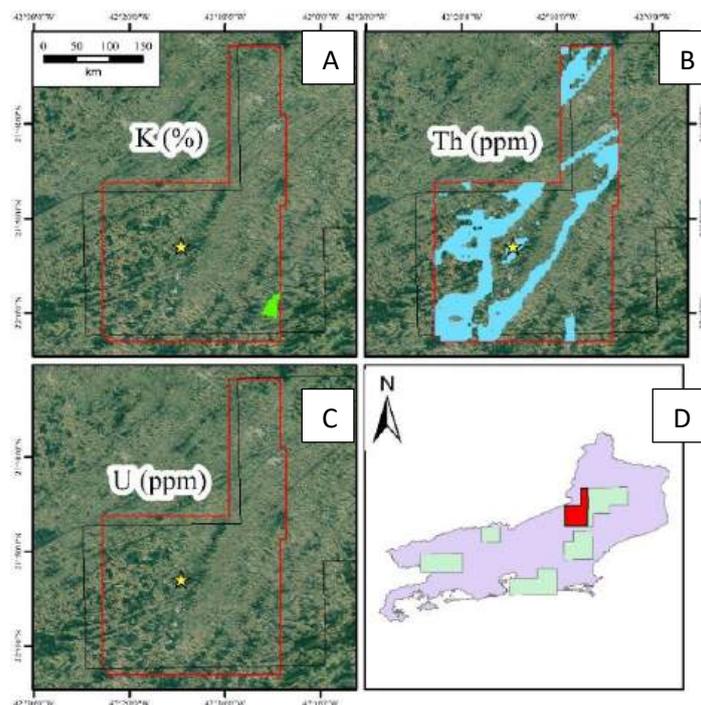


Figura 3: Mapas de aerogamaespectrometria da área Cantagalo-São Fidelis da Província Pegmatítica do Rio de Janeiro (polígono preto filtrados com base nos valores obtidos em equipamento HPGe para amostras ricas em halloysita do pegmatito Exposição. A) Regiões filtradas de K (%). B) Região filtradas de Th (ppm). C) Região filtrada de U (ppm). D) Mapa do Estado do Rio de Janeiro com áreas da Província Pegmatítica do Rio de Janeiro e área de estudo em vermelho.

5. CONCLUSÃO

No pegmatito de Paraíba do Sul, os dados obtidos através do DRX e MEV indicaram a presença de halloysita-7Å junto à caulinita, assim como também seu formato tubular. Já os estudos de prospecção geofísica mostraram uma possível relação entre a radiação gama emitida pelo Th e a localização delas nessa região, tornando a metodologia uma potencial ferramenta em estudos de prospecção geofísica de pegmatitos ricos em halloysita.

6. AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha gratidão aos meus orientadores Luiz Carlos Bertolino, Victor Matheus Joaquim Campos e Ernesto Adler Licursi pelos ensinamentos, orientação e apoio ao longo de toda a pesquisa. Agradeço também aos funcionários do Centro de Tecnologia Mineral pela assistência prestada sempre que necessária e ao meu colega de curso Rubens Campos pela ajuda durante o processo. Agradeço ao Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense por disponibilizar o equipamento de HPGe para a pesquisa. Sou grato ao CNPq pela bolsa de iniciação científica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHURCHMAN, G.J.; PASBAKSH, P. & HILLIER, S. The rise and rise of halloysite. *Clay Minerals*, vol. 51(3): p.303-308, 2016.

JOUSSEIN, E.; PETIT, S.; CHURCHMAN, J.; THENG, B.; RIGHI, D.; DELVAUX, B. Halloysite - A Review. *Clay Minerals*, vol. 40, n. 4, p. 383-426, 2005.

KAMBLE, R.; CHAG, M.; GAIKAWALD, S.; PANDA, B.K. Halloysite Nanotubes and Applications: A Review. *Journal of Advanced Scientific Research*. vol.3(2). p.25-29. 2012.

SALGADO-CAMPOS, V.M.J.; BERTOLINO, L.C.; DA SILVA, F.J.; MENDES, J.C.; NEUMANN, R. Mineralogy and chemistry of a new halloysite deposit from the Rio de Janeiro pegmatite province, South-eastern Brazil. *Clay Minerals*, 2021;56(1):1-15. doi:10.1180/clm.2021.8.

ESTUDO DOS EFEITOS DO FOGO NO GNAISSE FACOIDAL DO PEDESTAL DO MONUMENTO A PEDRO ÁLVARES CABRAL

STUDY OF THE EFFECTS OF FIRE ON THE FACOIDAL GNEISS FROM THE PEDESTAL OF THE MONUMENT TO PEDRO ÁLVARES CABRAL

Brunna Rodrigues Barresi Mello

Aluna de Graduação em Conservação e Restauração, 12º período, UFRJ
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: setembro de 2023 a setembro de 2024
rosascordecarmim@gmail.com

Marcelle Lemos Amorim de Cerqueda

Orientadora, Geóloga, D.Sc.
cerquedapci@gmail.com

Nuria Fernández Castro

Co-orientadora, Engenheira de Minas, D.Sc.
ncastro@cetem.gov.br

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

Co-orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.
rcarlos@cetem.gov.br

RESUMO

Compreender o estado de degradação das pedras do patrimônio cultural em um momento de intervenção e/ou elaboração de estratégias de conservação é fundamental. Além disso, um dos fatores de deterioração de alto impacto para rochas ornamentais é o fogo. Com isso, o presente trabalho teve por objetivo investigar alguns efeitos do fogo sobre uma das rochas mais utilizadas na constituição de monumentos no Rio de Janeiro, a “Pedra do Patrimônio” Gnaiss Facoidal. Para tal, foi realizada a comparação entre as propriedades das amostras sãs e posteriormente aquecidas a altas temperaturas (800°C, 1.000°C e 1200°C) em laboratório, bem como de fragmentos do pedestal do Monumento a Pedro Álvares Cabral após ser afetado por um incêndio. Verificou-se que elevadas temperaturas ocasionaram surgimento de fissuras, fraturas, destacamento e protuberância de grãos, modificações cromáticas, além do aumento da porosidade e absorção por capilaridade, assim como a diminuição da densidade, dureza superficial e velocidade ultrassônica de ondas p-UPV.

Palavras-chave: pedra do patrimônio; altas temperaturas; conservação.

ABSTRACT

Understanding heritage stones' degradation state at a time of intervention and/or development of conservation strategies is of key importance. Moreover, fire poses as a high impact deterioration factor for ornamental rocks. Therefore, the current study aimed to investigate some effects of fire on one of the rocks most found in monuments in Rio de Janeiro, the “Heritage Stone” Facoidal Gneiss. To this end, a comparison was carried out between the properties of initially sound samples that were then subjected to high temperatures (800°C, 1.000°C e 1200°C) in the laboratory, and of fragments from the pedestal of the Monument to Pedro Álvares Cabral after suffering a fire. The results show that high temperatures caused the appearance of cracks, fractures, detachment and protrusion of grains, chromatic changes, in addition to an increase in porosity and absorption by capillarity, as well as a decrease in density, surface hardness and p-UPV wave ultrasonic velocity.

Keywords: heritage stone; high temperatures; conservation.

1. INTRODUÇÃO

O fogo é um sinistro que apresenta inúmeros riscos ao patrimônio. Em relação às rochas, sabe-se que as elevadas temperaturas e o choque térmico, podem ocasionar alterações irreversíveis como surgimento de rachaduras, fissuras, modificações cromáticas, dentre outros (MARTINHO & DIONÍSIO, 2020). O Gnaiss Facoidal é uma das pedras mais utilizadas em monumentos do Rio de Janeiro desde a época da colônia até meados do século XX e a primeira rocha brasileira reconhecida internacionalmente como “Pedra do Patrimônio” pela União Internacional de Ciências Geológicas — IUGS (CASTRO, 2024). No Largo da Glória, o Gnaiss Facoidal compõe o pedestal de 10 metros de altura do grupo escultórico “Descobrimento do Brasil”, de autoria de Rodolfo Bernadelli, também conhecido como Monumento a Pedro Álvares Cabral, inaugurado no ano de 1900 em homenagem ao quarto centenário da chegada dos portugueses ao Brasil (SILVA et al., 2023). O monumento foi incendiado em um protesto que ocorreu em agosto de 2021, resultando em danos à pedra, tornando necessária sua restauração. Portanto, o estudo das alterações do Gnaiss Facoidal frente a altas temperaturas é crucial no auxílio de diagnósticos, elaboração de propostas de tratamento e estratégias de conservação e restauração em monumentos afetados pelo fogo.

2. OBJETIVO

A pesquisa teve por objetivo averiguar as alterações em amostras “sãs” de Gnaiss Facoidal que foram elevadas a altas temperaturas em laboratório e compará-las com as observadas no Gnaiss Facoidal do Monumento a Pedro Álvares Cabral após o fogo.

3. METODOLOGIA

Foram extraídos 24 corpos de prova cúbicos de 5 cm de aresta, Figura 1, da parte interna de cantarias de Gnaiss Facoidal de um pavilhão demolido na Santa Casa da Misericórdia (RJ), cedidas pelo Instituto do Patrimônio Histórico e Artístico Nacional - IPHAN. As amostras foram consideradas “sãs” neste trabalho. Seguindo parâmetros de Silva et al. (2023) e a curva de incêndio padrão ISO 834 (1975), os corpos de prova foram aquecidos em mufla, com uma taxa de $12^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, às temperaturas nominais de 800°C , 1.000°C e 1.200°C por intervalos de tempo de 1, 2, 3 e 4 horas e resfriadas de duas maneiras diferentes: por submersão em água e sobre a bancada em temperatura ambiente.

As amostras foram analisadas antes e após o aquecimento por meio de: caracterização macroscópica a olho nu; colorimetria (CIELAB, *Spectroguide Sphere Gloss*, *BYK Gardner e Espectrofotômetro Konica Minolta* da Fiocruz); difração de raios-X (DRX, *Bruker-D8 Endeavor*); determinação da dureza superficial (*Equotip 3, Proceq*; sonda D, 10 medições por face); avaliação da velocidade de pulso ultrassônico - VPU (*PUNDIT PL-200, Proceq, transdutores exponenciais de ondas p, 54 kHz*); determinação da densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água - NBR 15845-2 (ABNT, 2015) e determinação de absorção por capilaridade em laboratório - EN 15801 (DIN, 2010), com o corpo de prova em contato com papel umedecido até a água atingir a face oposta, e pelo método da esponja de contato - EN 17655 (BS, 2022), contato por 90 s com uma esponja saturada em água.



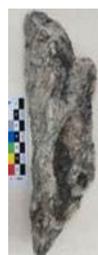
(1)

Figura 1: Corpos de prova SCM.



(2)

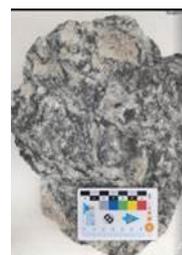
Figura 2: Monumento após o incêndio. Foto: Pedro Dias (2021).



(3)



(4)



(5)

Figura 3, 4 & 5: Fragmentos do Monumento a Pedro Álvares Cabral.

Os resultados foram comparados com os obtidos por Silva et al. (2023) em amostras desprendidas da base do Monumento a Pedro Álvares Cabral após o incêndio (Figuras 2, 3, 4 & 5). Como complemento, foram também realizadas a medição da VPU e absorção por capilaridade com o método da esponja de contato nessas amostras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise Macroscópica

O Gnaisse Facoidal SCM possui textura porfiroblástica, apresentando uma composição mineralógica aproximada de 68% de feldspatos (feldspato potássico e plagioclásio), 20% de quartzo, 10% de biotita e 2% de granada. Verificou-se que após a mufla, a rocha tornou-se mais friável. Observou-se o surgimento de fissuras e fraturas, muitas vezes ao longo da foliação. Os feldspatos apresentaram-se bastante fraturados, assim como o quartzo. A granada, em algumas seções, destacou-se da rocha, e sua coloração avermelhada mudou para acastanhada a preta. A coloração da biotita também se alterou de preta para dourada. A 1.200°C, minerais oxidados protuberaram-se sobre as faces. No geral, a coloração da rocha apresentou tons mais escuros de cinza a 800°C (1h) e tons mais rosados para as demais variáveis. Por sua vez, o Gnaisse Facoidal do Monumento a Cabral apresenta manchas escurecidas devido ao incêndio, acúmulo de fuligem, fraturas, fissuras e esfoliações.

4.2 Análise Colorimétrica

As medições colorimétricas obtidas com as amostras SCM, Tabela 1, evidenciaram um leve escurecimento ($\downarrow L^*$) da cor após aquecimento a 800°C e 1.000°C, enquanto a 1.200°C, as amostras ficaram ligeiramente mais claras ($\uparrow L^*$). Em relação aos eixos a^* e b^* , todas as amostras obtiveram um deslocamento no sentido positivo, em direção ao vermelho e amarelo, respectivamente. Observa-se que, embora a 1.200°C a alteração colorimétrica total (ΔE^*) e a diferença na saturação (ΔC^*) tenham sido consideravelmente menores que a temperaturas inferiores, a diferença de tonalidade (ΔH^*) foi maior.

Tabela 1: Média dos valores obtidos com espectrofotômetro antes e após alteração térmica.

	L^*_i	L^*_f	a^*_i	a^*_f	b^*_i	b^*_f	ΔE^*	ΔC^*	ΔH^*
800°C	69,03	63,98	0,60	2,30	2,14	5,89	6,52	4,10	0,37
1.000°C	70,93	67,40	0,57	2,60	2,37	7,18	6,30	5,20	0,48
1.200°C	67,96	69,04	0,64	2,80	3,28	4,28	2,61	1,77	1,59

4.3 Caracterização Mineralógica (DRX)

A difração de raios-X do gnaisse SCM, antes e após a mufla, indicou uma composição mineralógica comum ao litotipo: quartzo, albita, anortita, microclina e biotita. Com isso, não foi detectada alteração mineralógica frente altas temperaturas. Pretende-se realizar análises mais aprofundadas a fim de corroborar tais resultados. Em relação ao gnaisse do monumento pós-incêndio o DRX indicou também: quartzo, albita, microclina, anortita e biotita; além de sanidina e silicato de alumínio e sódio hidratado (SILVA et al., 2023).

4.4 Determinação de Densidade Aparente, Porosidade Aparente e Absorção de Água

A densidade aparente das amostras SCM diminuiu conforme o aumento da temperatura, variando de $2.652 \pm 12 \text{ kg.m}^{-3}$ (sãs) até $2.437 \pm 19 \text{ kg.m}^{-3}$ (1.200°C). Esta redução está associada ao aumento do volume (quase 9% a 1.200°C) em razão da dilatação diferencial dos minerais e consequente surgimento de fissuras. Contudo, não foi possível observar semelhante influência do tempo de residência e do método de resfriamento. Já em relação às amostras do Monumento

a Cabral, a densidade aparente obtida foi de 2.632 kg.m^{-3} (SILVA et al., 2023), apenas ligeiramente menor que o gnaisse SCM “são”.

Acerca da porosidade aparente e absorção de água, Tabela 2, observou-se que temperaturas mais elevadas (1.200°C) também apresentaram valores maiores. Ademais, percebe-se que os valores das amostras após alteração na mufla são consideravelmente maiores que os obtidos por Silva et al. (2023) para os fragmentos incendiados. Tal diferença pode estar relacionada ao acúmulo de fuligem, aos materiais combustíveis utilizados no incêndio que podem ter preenchido os poros da rocha. Ademais, é importante ressaltar que a alteração térmica produzida em laboratório não emula as condições de um incêndio com exatidão. Enquanto o incêndio no monumento propaga calor tanto por irradiação quanto por convecção e, no caso de estudo, atingiu apenas a parte externa de um grande pedestal, a mufla propaga calor apenas por convecção e afetou os corpos de prova de modo uniforme.

Tabela 2: Porosidade aparente absorção de água.

Tempo	Resfriamento	Porosidade aparente η_a (%)			Absorção de água α_a (%)				
		Cabral	SCM 800°C	SCM 1000°C	SCM 1200°C	Cabral	SCM 800°C	SCM 1000°C	SCM 1200°C
1h	água		3,04	4,74	6,27		0,94	1,53	2,18
	ar		2,89	4,08	7,02		0,76	1,27	2,37
2h	água		5,33	5,07	6,23		1,78	1,61	2,08
	ar		5,2	4,84	6,61		1,74	1,52	2,18
3h	água	1,38	4,11	4,79	6,25	0,52	1,28	1,43	2,27
	ar		3,96	4,25	7,12		1,24	1,39	2,48
4h	água		4,91	5,26	5,28		1,65	1,82	1,85
	ar		4,34	4,66	6,02		1,33	1,52	2,11

4.5 Determinação de Absorção por Capilaridade

Nas Figuras 6 e 7 estão apresentados os resultados da análise de absorção por capilaridade. Ambos os gráficos evidenciam o drástico aumento da absorção de água após elevadas temperaturas do gnaisse SCM. As amostras submetidas a 1.200°C e resfriadas em ar apresentaram, Figura 6, no geral, maior absorção por capilaridade. Contudo, as demais variáveis não aparentam ter tido marcante influência nos valores obtidos, sobretudo para o método da esponja de contato. Acredita-se que isso se deva à textura heterogênea característica do Gnaisse Facoidal, bem como às diferentes direções da foliação nas faces em contato com a água no ensaio ($//$ — paralelo à foliação, \perp — perpendicular à foliação). Além disso, não houve replicatas; logo, cada parâmetro analisado foi representado por uma única amostra.

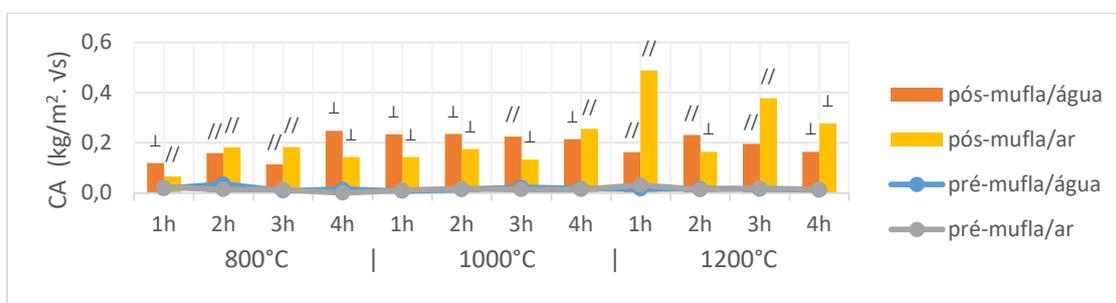


Figura 6: Absorção por capilaridade (EN 15801).

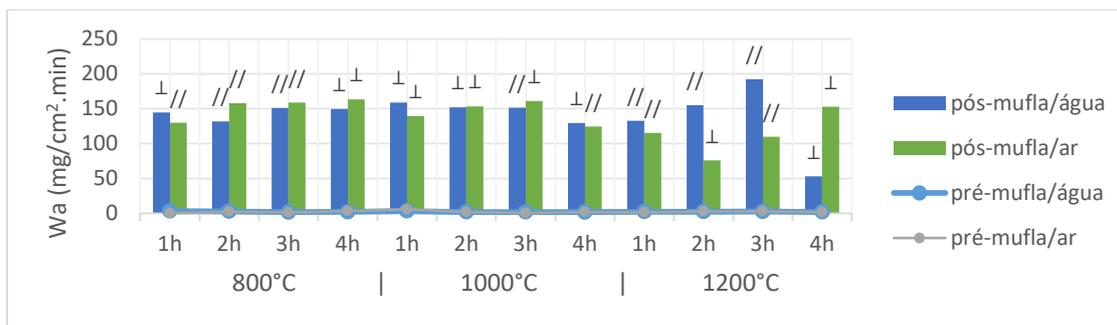


Figura 7: Absorção por capilaridade, método da Esponja de Contato (EN 17655).

4.6 Determinação da Dureza LEEB

A dureza superficial das amostras SCM, antes e após a mufla, situou-se em 694 ± 101 e 402 ± 69 HLD, respectivamente, resultando em uma diminuição de cerca de 40% do valor da média após a alteração. Os valores obtidos no presente estudo após o aquecimento foram similares àqueles descritos por Silva et al. (2023) ao analisarem as faces interna (428 ± 90) e externa (331 ± 153) dos fragmentos incendiados do Monumento a Pedro Álvares Cabral.

4.7 Avaliação da Velocidade Ultrassônica de Ondas p-UPV

A velocidade ultrassônica nos corpos de prova de Gnaiss Facoidal SCM “sãos” foi de cerca de 3.600 a 4.800 m.s^{-1} . Após a mufla, houve uma diminuição de aproximadamente 50% (1.200 a 2.500 m.s^{-1}). Em relação ao gnaiss do Monumento a Cabral, a velocidade obtida, somente na amostra que não teve contato direto com o fogo, foi entre 2.200 a 2.700 m.s^{-1} . A baixa velocidade ultrassônica em ambos conjuntos de amostras evidencia a redução da resistência em razão das altas temperaturas.

5. CONCLUSÕES

Conclui-se que as amostras de Gnaiss Facoidal da Santa Casa de Misericórdia frente às temperaturas nominais de 800°C , 1.000°C e 1.200°C foram consideravelmente alteradas. A rocha tornou-se mais friável, com o surgimento de fraturas e fissuras, além de apresentar desagregação, destacamento e protuberância de grãos. As análises revelaram a diminuição da densidade, dureza superficial e VPU, além do aumento da porosidade e absorção de água. Além disso, o drástico aumento da absorção por capilaridade prejudica a função de revestimento, muitas vezes desempenhada pelo Gnaiss Facoidal. Ademais, houve alteração cromática: as rochas a 800°C e 1.000°C escureceram, enquanto a 1.200°C ficaram mais claras e rosadas. A temperatura foi o parâmetro mais influente, pois temperaturas mais elevadas (1.200°C) resultaram, no geral, em valores maiores de degradação. Contudo, as variáveis de tempo e método de resfriamento se revelaram menos marcantes, provavelmente em função da pronunciada anisotropia e heterogeneidade do Gnaiss Facoidal. Outrossim, observou-se que o Gnaiss Facoidal do Monumento a Pedro Álvares Cabral apresentou valores similares ao gnaiss “são” nas análises de porosidade, densidade e absorção por capilaridade, enquanto para as análises de dureza e velocidade ultrassônica os valores se assemelharam aos das amostras SCM após a mufla. Presume-se que tal ocorrido esteja associado ao fato de uma dessas amostras estar coberta por fuligem e a outra pertencer à parte interior da rocha que não esteve em contato direto com o fogo.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CETEM pela infraestrutura, ao Bruno Piacesi pelo auxílio nos ensaios, ao IPHAN pelas amostras cedidas, à Fiocruz por disponibilizar o espectrofotômetro e ao CNPq pela bolsa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15845-2: Rochas para revestimentos - Parte 2 Determinação da densidade aparente, da porosidade aparente e da absorção de água. Rio de Janeiro, 2015, 8p.

BSI. EN 17655: Conservation of cultural heritage – Determination of water absorption by contact sponge method. London: BSI, 2022.

CASTRO, N.F. Pedras do patrimônio da cidade do Rio de Janeiro e métodos de diagnóstico para sua conservação. 2024.283p. Tese de Doutorado em Geologia – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).

DIN. EN 15801: Conservation of cultural property - Test methods -Determination of water absorption by capillarity. Berlin: DIN, 2010. 13p.

ISO 834:1975. Fire-resistance tests – Elements of building construction. Geneva: International Organization for Standardization, 1975.

MARTINHO, E.; DIONÍSIO, A. Assessment techniques for studying the effects of fire on stone materials: a literature review. *International Journal of Architectural Heritage*. vol.14.1, 2020.1-25p.

SILVA, R.E.C. et al. Investigation of the effects of fire on stone materials: the Rio de Janeiro case.7th Global Stone Congress, Portugal, 2023, p 227-233.

PRODUÇÃO E OTIMIZAÇÃO DE ROCHAS AGLOMERADAS A PARTIR DO PLANEJAMENTO SIMPLEX LATTICES UTILIZANDO DIFERENTES RESINAS

PRODUCTION AND OPTIMIZATION OF AGGLOMERATED STONE FROM SIMPLEX LATTICES PLANNING USING DIFFERENT RESINS

Bruno Mardegan

Aluno de Graduação da Engenharia de Minas 8º período
Instituto Federal do Espírito Santo-IFES
Período PIBITI/CETEM: Setembro de 2023 a agosto de 2024
bruno.mardegann@hotmail.com

Rondinelli Moulin Lima

Orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.
rondinelli_ml@hotmail.com

Mariane Costalonga de Aguiar

Coorientadora, Química, D.Sc.
maguiar@cetem.gov.br

RESUMO

Com sua vasta diversidade geológica, o Brasil conta com uma ampla variedade de rochas ornamentais comerciais. O Espírito Santo se destaca como o principal beneficiador dessas rochas no país, gerando uma grande quantidade de resíduos anualmente. Uma forma eficaz de utilizar esses resíduos é na produção de rochas aglomeradas, contribuindo para minimizar o descarte em aterros. Assim este estudo tem como objetivo a utilização do planejamento de mistura Simplex-Lattice para a produção de rochas aglomeradas com resíduos de quartzito e diferentes tipos de resina, além da otimização do modelo estatístico para encontrar a proporção granulométrica que produza rochas aglomeradas com valores mínimos de absorção de água. O resíduo foi britado e moído para alcançar a granulometria desejada, classificada em grosso, médio e fino. As rochas foram produzidas seguindo o empacotamento do simplex com 14 combinações, por meio do método de termo-vibro-compressão a vácuo. Para verificar a influência do simplex na produção das rochas, foi analisado como resultado a absorção de água por meio da norma europeia EN 14617-1. Com os resultados de absorção de água foi realizada uma análise estatística para encontrar uma combinação granulométrica que obtivesse uma menor absorção de água. Os resultados das rochas otimizadas foram comparados com os obtidos pelo método simplex, e observou-se que a otimização apresentou um desempenho superior, comprovando que, utilizando um planejamento estatístico para a produção de rochas aglomeradas, é possível encontrar uma combinação ótima.

Palavras-chave: otimização, planejamento de experimentos, rochas aglomeradas.

ABSTRACT

With its vast geological diversity, Brazil has a wide variety of commercial ornamental stones. Espírito Santo stands out as the main beneficiary of these stones in the country, generating a large amount of waste annually. An effective way to use this waste is in the production of agglomerated stones, helping to minimize disposal in landfills. Therefore, this study aims to use the Simplex-Lattice mixture planning for the production of agglomerated stones with quartzite waste and different types of resin, in addition to optimizing the statistical model to find the granulometric proportion that produces agglomerated stones with minimum values of water absorption. The waste was crushed and ground to achieve the desired particle size, classified as coarse, medium and fine. The stones were produced following simplex packaging with 14 combinations, using the vacuum thermo-vibro-compression method. To verify the influence of simplex on stone production, water absorption was analyzed as a result using the European

standard EN 14617-1. With the water absorption results, a statistical analysis was carried out to find a particle size combination that achieved lower water absorption. The results of the optimized stones were compared with those obtained by the simplex method, and it was observed that the optimization presented superior performance, proving that, using statistical planning for the production of agglomerated stones, it is possible to find an optimal combination.

Keywords: optimization, experiment planning, agglomerated stone.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta grande diversidade geológica, com 900 variedades comerciais de diversos tipos petrográficos de rochas ornamentais, extraídas principalmente nas regiões Sudeste e Nordeste, totalizando 89,5% da produção brasileira. O Espírito Santo se destaca como o principal estado onde a maior parte das rochas é beneficiada no país, além de ser o maior exportador do Brasil, responsável por cerca de 82,2% das exportações, distribuindo para diversos países como EUA, China, Itália, México, entre outros. O total das exportações brasileiras em 2023 foi de US\$ 1.112,2 milhões e 1,82 Mt (ABIROCHAS, 2024).

Devido à grande produção de rochas ornamentais no Brasil, uma enorme quantidade de resíduos é gerada todos os anos. Segundo Campos (2014), há uma perda de 40% do bloco durante o beneficiamento, sendo que 14% correspondem a resíduos grosseiros, denominado casqueiro, e 26% a resíduos finos, gerados no beneficiamento de rochas ornamentais, conhecidos como FiBRO.

Uma forma de minimizar essa geração de resíduos é a inserção desse material na fabricação de novos materiais, como as rochas aglomeradas, que são compostas por agregados minerais, provenientes do beneficiamento de rochas ornamentais e uma resina ligante, sendo transformadas em produtos de alto valor agregado, podendo ser fabricados de diversas cores e tamanhos. (AGUIAR, et al. 2024; GADIOLI, et al. 2023).

2. OBJETIVO

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

3. METODOLOGIA

3.1 Material Utilizado

Para produção das rochas aglomeradas, inicialmente foi coletado o resíduo de quartzito em uma empresa localizada em Cachoeiro de Itapemirim/ES. Foram utilizados dois tipos de resíduos: o casqueiro, obtido do esquadrejamento dos blocos e o resíduo fino proveniente do corte dos blocos pelo tear multifio denominado FiBRO.

Para a confecção das rochas, o material proveniente do esquadrejamento dos blocos, foi submetido a um processo de cominuição em duas etapas. Na primeira etapa, o material foi britado em um britador de mandíbulas. Na segunda etapa, foi moído em um moinho de rolos, a fim de reduzir sua granulometria, resultando em partículas de granulometria grossa e média. Já o FiBRO foi apenas peneirado, para a obtenção do fino. Utilizou-se 3 faixas granulométricas: grosso (2,38 a 0,707 mm), médio (0,707 a 0,063 mm) e fino (< 0,063 mm).

3.2 Produção das Rochas Aglomeradas

Foram comparadas rochas aglomeradas produzidas por meio de três resinas: Poliuretana Vegetal oriundo do óleo da mamona (PUV), Epóxi e Poliéster. As rochas foram fabricadas contendo 1200g, sendo 90% em peso de agregado natural (1080g de resíduo de quartzito) e 10% de resina (120g).

As rochas foram produzidas seguindo o planejamento estatístico simplex-lattice, sendo composta de 14 variações granulométricas apresentado na Tabela 1, entre grosso, médio e fino.

Tabela 1: Planejamento Estatístico Simplex-Lattice.

	Peso (g)			%		
	Grosso	Médio	Fino	Grosso	Médio	Fino
1	1080	0	0	100	0	0
2	0	1080	0	0	100	0
3	0	0	1080	0	0	100
4	360	720	0	33,33	66,67	0
5	360	0	720	33,33	0	66,67
6	0	360	720	0	33,33	66,67
7	720	360	0	66,67	33,33	0
8	720	0	360	66,67	0	33,33
9	0	720	360	0	66,67	33,33
10	360	360	360	33,33	33,33	33,33
11	720	180	180	66,67	16,67	16,67
12	180	720	180	16,67	66,67	16,67
13	180	180	720	16,67	16,67	66,67
14	360	360	360	33,33	33,33	33,33

Para cada resina foram feitas duas combinações de simplex totalizando 28 rochas. No total foram produzidas 84 rochas. Foi analisado como variável resposta do planejamento estatístico a absorção de água das rochas produzidas.

3.3 Ensaio de Índices Físicos

Para verificar a influência do simplex para os diferentes tipos de resinas, foi realizado o ensaio de índices físicos com forme a norma europeia EN 14617-1 (AENOR, 2013) na qual se obtém como resultados a densidade aparente, porosidade e absorção de água.

As rochas produzidas têm dimensões de 200 x 200 mm. Foram retirados 3 corpos de prova de 50 x 50 mm de cada rocha para o ensaio de índices físicos de cada combinação de simplex, totalizando 6 corpos de provas.

Com os resultados dos ensaios, foi realizado uma otimização do modelo estatístico, afim de encontrar a condição que minimizasse a absorção de água. Para as melhores condições analisadas também foram determinadas a densidade aparente, porosidade e a resistência à flexão das rochas conforme as normas europeias EN 14617-1 (AENOR, 2013), EN 14617-2 (AENOR, 2016), respectivamente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os resultados do ensaio de absorção de água das rochas aglomeradas produzidas com resina epóxi, PUV e poliéster.

Tabela 2: Resultados de absorção de água (%).

	Absorção de água (%)		
	Epóxi	PUV	Poliéster
1	1,65 ± 0,17	0,51 ± 0,10	2,08 ± 0,46
2	1,60 ± 0,09	0,97 ± 0,24	5,12 ± 0,81
3	7,05 ± 0,35	6,60 ± 2,95	--
4	0,92 ± 0,11	0,53 ± 0,09	2,08 ± 0,79
5	2,99 ± 0,20	1,58 ± 0,71	--
6	3,94 ± 0,49	1,46 ± 0,39	--
7	0,89 ± 0,13	0,40 ± 0,07	1,19 ± 0,25
8	0,28 ± 0,03	0,29 ± 0,09	6,32 ± 0,75
9	1,00 ± 0,08	0,52 ± 0,16	--
10	0,46 ± 0,08	0,33 ± 0,05	6,62 ± 1,21
11	0,11 ± 0,01	0,21 ± 0,04	2,85 ± 0,40
12	1,00 ± 0,02	0,27 ± 0,03	7,63 ± 1,29
13	2,25 ± 0,14	1,61 ± 0,69	--
14	0,62 ± 0,01	0,37 ± 0,14	7,10 ± 0,86

Observar-se que a rocha número 11, com a composição de 66,66% de partículas grossas, 16,66% de médias e 16,66% de finas, obteve o melhor resultado de absorção de água para as resinas de epóxi e PUV, apresentando valores de 0,11% e 0,21% respectivamente.

Percebe-se que nas rochas produzidas com resina poliéster não foi possível obter todos os resultados devido à propriedade da resina em contato com o resíduo. Em comparação as outras resinas, notou-se que a resina não aderiu de forma satisfatória aos resíduos, formando uma rocha seca e quebradiça. Tanto ao retirar a rocha do molde quanto durante o levigamento, a resina não conseguiu fazer a sua função de ligante e, com isso, a rocha fragmentava, não permitindo a realização dos ensaios. Observou-se que tais situações eram mais agravantes em altas concentrações de finos, pois quanto menor o tamanho da partícula maior é a sua área superficial. Portanto, para a resina poliéster, acredita-se que a utilização de 10% de resina foi insuficiente, sendo necessária uma maior concentração.

A partir dos resultados de absorção de água, foi realizado, para a resina epóxi e para a resina PUV, um processo de otimização com a finalidade de encontrar a mistura granulométrica que apresentasse a menor porcentagem de absorção de água.

De acordo com a otimização, para a resina epóxi a configuração granulométrica com 55,56% de partículas grossas, 22,78% de médias e 21,66% de finas fornece absorção de água mínima de 0,06%, com confiabilidade de 98%. Já para resina PUV, a absorção de água mínima encontrada pela otimização foi de aproximadamente 0,1% para a combinação de 0% de partículas grossas, 76,77% de médias e 22,89% de finas, com confiabilidade de 100%.

Então, foram produzidas as rochas aglomeradas com as combinações granulométricas recomendadas pela otimização. Além da absorção de água, também foram analisadas a densidade aparente, porosidade e a resistência à flexão das rochas produzidas.

A Tabela 3 apresenta os resultados encontrados para otimização da rocha com resina epóxi (OTEP) e com a resina PUV (OTPUV). Os resultados das rochas otimizadas foram comparados com os da rocha 11, que apresentou o melhor resultado do planejamento simplex.

Tabela 3: Resultados otimizados.

Rochas	11	OTEP	11	OTPUV
Resina	Epóxi	Epóxi	PUV	PUV
Grosso (%)	66,66	55,56	66,66	0
Composição Médio (%)	16,66	22,78	16,66	76,76
Fino (%)	16,66	21,66	16,66	22,88
Densidade (Kg/m³)	2199 ± 60,90	2237 ± 44,34	2102 ± 41,11	2053 ± 88,05
Absorção de água (%)	0,11 ± 0,01	0,08 ± 0,03	0,21 ± 0,04	0,20 ± 0,07
Porosidade	0,25 ± 0,03	0,13 ± 0,05	0,44 ± 0,08	0,48 ± 0,08
Resistência à flexão (MPa)	22,23 ± 1,11	24,11 ± 1,76	15,59 ± 1,70	16,67 ± 1,93

Percebe-se que mesmo realizando a otimização da resina PUV os resultados de índices físicos e da resistência à flexão foram semelhantes ao encontrado na rocha 11, porém notou-se que houve uma melhora na estética da superfície da rocha tornando-a mais uniforme. A retirada da granulometria grossa, resultou em um aspecto mais uniforme, sem porosidade aparente.

Para a resina epóxi, as placas produzidas com a composição granulométrica obtida pela otimização forneceram resultados melhores que a rocha 11. Houve uma diminuição na absorção de água e porosidade e um aumento da resistência à flexão.

De acordo com o Guia de Aplicação de Rochas em Revestimento (CHIODI FILHO, 2009), para as rochas naturais silicosas serem utilizadas em ambientes com baixo, médio e alto tráfego, o valor de absorção de água deve ser $\leq 0,4\%$ e para resistência a flexão ≥ 10 MPa, comprovando que as rochas (OTEP) e (OTPUV) encontradas por meio da otimização atendem os parâmetros para serem aplicadas nesses ambientes.

5. CONCLUSÃO

Os resultados das rochas (OTEP) e (OTPUV) comprovam que, utilizando um estudo estatístico como o simplex, é possível determinar a melhor combinação granulométrica para obter um menor índice de absorção de água.

A utilização da resina poliéster estudada mostra que a utilização de 10% de resina se torna insuficiente, pois não houve uma aderência entre a resina e o resíduo. Contudo, é ideal realizar um estudo para verificar a porcentagem adequada de resina para a produção das rochas. A resina PUV atende às propriedades para a sua aplicação em baixo, médio e alto tráfego, uma vez que é uma resina atóxica de origem vegetal.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (processo nº 126872/2023-6) pela bolsa concedida, aos meus orientadores Rondinelli Moulin Lima e Mariane Costalonga de Aguiar e aos técnicos do LABRO/NR-ES.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIROCHAS – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS – Balanço do Setor Brasileiro de Rochas Ornamentais e de Revestimento em 2023. Informe - 01/2024. Disponível em: <<https://abirochas.com.br/balancos>> Acesso em jun. 2024.

AENOR – ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. UNEEM 14617 – Piedra aglomerada. Métodos de ensayo. Parte 1: Determinación de la densidad aparente y la absorción de agua, 2013.

AENOR – ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. UNEEM 14617 - Piedra aglomerada. Métodos de ensayo. Parte 2: Determinación de la resistencia a flexión, 2016.

AGUIAR, M.C.D.; FERNANDES, M.C.S.; SANT'ANA, M.A K.; SAGRILLO, V.P.D.; ANASTÁCIO, A.D.S.; GADIOLI, M.C.B. Eco-Efficient Artificial Stones Produced Using Quartzite Quarry Waste and Vegetable Resin. Sustainability, vol. 16, p. 247, 2024.

CAMPOS, A.R.D.; RIBEIRO, R.C.D.C.; CASTRO, N.F.; AZEVEDO, H.C.A.D.; CATTABRIGA, L. Resíduos: Tratamento e Aplicações Industriais. In: VIDAL, F.W.H. et al. Tecnologia de rochas ornamentais: pesquisa, lavra e beneficiamento. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, 2014, cap. 9, p. 435.

FILHO, C.C.; RODRIGUES, E. de P. Guia de aplicação de rochas em revestimentos. Projeto Bula. São Paulo: Abirochas, 2009.

GADIOLI, M.C.; AGRIZZI, C.P.; de AGUIAR, M.C.; LIMA, R.M.; PEDRUZZI, A.D.; RIBEIRO, C.E. Evaluation of the contents of ornamentals stones wastes and vegetable polyurethane resin in the production of engineered stones. JOURNAL OF BUILDING ENGINEERING, vol. 78, p. 107594, 2023.

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DOS TIPOS DE MOAGEM NO FORMATO DAS PARTÍCULAS DE MÁRMORE, GRANITO E QUARTZITO PARA A PRODUÇÃO DE ROCHAS AGLOMERADAS

ANALYSIS OF THE INFLUENCE OF GRINDING TYPES ON THE FORMAT OF MARBLE, GRANITE AND QUARTZITE PARTICLES FOR THE PRODUCTION OF AGGLOMERATED STONES

Caio Barboza Louzada

Aluno de Graduação da Engenharia de Minas, 8º período
Instituto Federal do Espírito Santo
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: maio de 2023 a agosto de 2024
caiolouzada20@gmail.com

Rondinelli Moulin Lima

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

Mariane Costalonga de Aguiar

Coorientadora, Química, D.Sc.
maguiar@cetem.gov.br

RESUMO

O setor de rochas ornamentais é uma importante vertente da economia, com destaque para o estado do Espírito Santo. Nos últimos anos, estudos tem se dedicado a analisar a viabilidade da utilização dos resíduos de rochas ornamentais para a produção de rochas aglomeradas. Para alcançar as granulometrias necessárias para a produção das rochas aglomeradas, o casqueiro tem que ser britado e posteriormente moído. Desse modo, o objetivo deste trabalho foi investigar se diferentes tipos de moinho influenciam no formato das partículas de mármore, granito e quartzito provenientes do beneficiamento primário de rochas ornamentais obtidos do esquadrejamento dos blocos e de teares multifio. Os resíduos de mármore, granito e quartzito foram moídos nos moinhos de rolo, disco, de esferas e de barras. A análise do formato das partículas foi realizada por meio do software de código aberto ImageJ, para se obter os resultados de circularidade e arredondamento, também por meio do equipamento CAMSIZER. Os resultados obtidos possibilitaram concluir que os moinhos que utilizam o atrito como mecanismo de cominuição no processo de moagem é capaz de influenciar na produção de partículas menos angulosas. Tem como característica de cominuição, atrito, o moinho de esferas, moinhos de disco e o moinho de barras.

Palavras-chave: resíduos, moagem, análise de partícula.

ABSTRACT

The ornamental stone sector is an important aspect of the economy, with emphasis on the state of Espírito Santo. In recent years, studies have been dedicated to analyzing the feasibility of using ornamental stone wastes for the production of agglomerated stones. To achieve the granulometry necessary for the production of the agglomerated stones, the hull has to be crushed and then ground. Therefore, the objective of this work was to investigate whether different types of mills influence the shape of marble, granite and quartzite particles from the primary processing of ornamental stones obtained from squaring blocks and multiwire gangsaw. The waste of marble, granite and quartzite ground in roll, disc, ball and bar mills. The analysis of the shape of the particles was carried out by means of the open source software ImageJ, to obtain the results of circularity, rounding and perimeter of the particles and also through the

CAMSIZER equipment. The results obtained made it possible to conclude that the mills that use friction as a mechanism of comminution in the grinding process is able to influence the production of less angular particles. It has as its characteristic of cominution, friction, the ball mill, disc mills and the bar mill.

Keywords: waste, grinding, particle analyze.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de rochas ornamentais. Dito isso, observa-se um grande avanço tecnológico, rápida evolução em métodos de extração e uma grande quantidade de rejeitos depositados. Tendo em vista que o descarte de resíduos pode ter elevado custo para a empresa, a produção de rochas aglomeradas proveniente desse resíduo gerado vem sendo uma alternativa de prática da economia circular. Nesse modelo acredita-se que resíduos podem ser insumo para a produção de novos materiais, tendo sua vida útil estendida por consequência da recuperação e da reutilização, podendo ser inserido no mercado novamente.

Para confecção de rochas aglomeradas é necessário realizar a cominuição do resíduo para se obter as granulometrias desejadas. Dito isso, utiliza-se britadores e moinhos como equipamentos de fragmentação, para investigar a influência dos mesmos sobre os resíduos e partículas geradas.

Segundo Peçanha (2014), a forma das partículas pode depender do processo pelo qual as partículas são obtidas, e no caso da moagem, o tipo de moinho influenciaria o formato das partículas. Sabe-se que o caráter do material determina a forma das partículas do produto, mas o tipo de moinho pode ter um efeito ainda mais acentuado. (TRASS et al.1995). A importância da forma das partículas no comportamento microscópico geológico é bem conhecida, mas não há um método geral para a caracterização da forma. Portanto, a influência da forma muitas vezes é negligenciada (HOLT, 1981).

O mecanismo de cominuição varia de acordo com o tipo de moinho, tendo a fragmentação como consequência dos esforços mecânicos atribuídos ao material no processo de moagem. Sendo os esforços por meio da compressão, impacto, atrito ou abrasão.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi investigar se diferentes tipos de moinho influenciam no formato das partículas de mármore, granito e quartzito provenientes do beneficiamento primário de rochas ornamentais obtidos do esquadrejamento dos blocos e de teares multifio.

3. METODOLOGIA

3.1 Material Utilizado

O rejeito de mármore, granito e quartzito foram coletados do beneficiamento de rochas ornamentais, em uma empresa em Cachoeiro de Itapemirim-ES. Os casqueiros são provenientes do esquadrejamento dos blocos e o material fino foi obtido da serragem dos blocos pelo tear multifio.

3.2 Cominuição e Fragmentação

Primeiramente, foi necessário reduzir o tamanho do casqueiro. Para isso, foi utilizado um britador de mandíbula de modelo BREAKER. Em seguida, o material foi direcionado para a moagem em diferentes moinhos, sendo eles: moinho de esferas, moinho barras, moinho de rolos e o moinho de disco, localizados no Instituto Federal do Espírito Santo - Campus Cachoeiro de Itapemirim. A Figura 1 apresenta os moinhos e o britador utilizado no estudo.

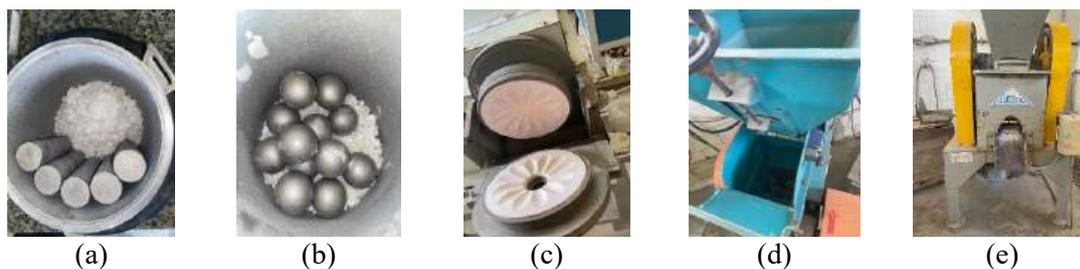


Figura 1: Equipamentos de cominuição utilizados: (a) Moinho de barras, (b) Moinho de esferas, (c) Moinho de disco, (d) Moinho de rolos e (e) Britador de mandíbula.

3.3 Análise das Partículas

Após a moagem, com o auxílio de um microscópio digital, as imagens de cada moinho e de cada resíduo foram capturadas. A Figura 2 apresenta a captura das imagens.

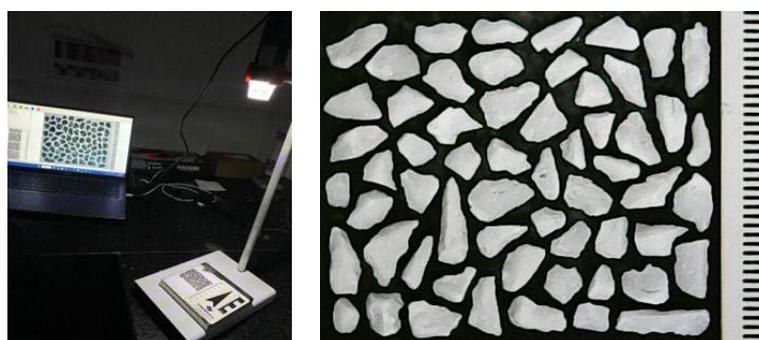


Figura 2: Representação da captura das imagens por meio de um microscópio digital.

As imagens foram processadas e analisadas no software de código aberto ImageJ, no qual foi utilizado para se determinar a circularidade e o arredondamento. Por apresentar uma granulometria muito fina, não foi possível realizar a captura das imagens das partículas obtidas pelo tear multifio.

O equipamento CAMSIZER foi utilizado para se obter os valores de esfericidade do formato das partículas do tear multifio e que foram moídas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os valores obtidos pela análise das partículas de quartzito, mármore e granito. Comparando os resíduos, nota-se que, de modo geral, o resíduo de granito foi o que apresentou maiores valores de circularidade, arredondamento e esfericidade, seguido do mármore e quartzito. A principal causa do granito ter apresentado valores expressivos quando comparado aos outros tipos de materiais, pode ser devido sua composição mineralógica. Sendo observado uma grande de mica, além de outros minerais como: quartzo e plagioclásio.

Agora comparando os tipos de moinho, percebe-se que para o quartzito os valores variaram de 0,584-0,715 de circularidade e 0,609-0,797 de arredondamento, em que os maiores valores foram encontrados no moinho de disco, enquanto os menores no moinho de rolos. Para os resíduos de mármore e granito, os maiores valores de circularidade e arredondamento foram encontrados no moinho de esferas e os menores valores no moinho de rolos, assim como o quartzito. Tal resultado pode ser explicado pela diferença do mecanismo de cominuição de cada moinho. O mecanismo de compressão, característico do moinho de rolos, quando em atividade realiza o esforço sobre a partícula formando uma fratura incipiente direcionada a zona de fraqueza do sólido fazendo com que no próximo contato haja a fragmentação. Por esse motivo

as partículas resultantes tendem a um aspecto de maior angulosidade. Já o mecanismo por atrito, característico do moinho de esferas, é responsável por gerar partículas menos angulosas (maior arredondamento) devido o atrito entre os fragmentos que se opõe ao movimento da superfície uma sobre a outra, tornando o desgaste como fator de fragmentação e consequentemente também responsável de produzir maior quantidade de partículas com granulometria fina.

Tabela 1: Valores obtidos na análise das partículas pelo software ImageJ.

Moinho de esferas				
Material	Nº de partículas	Circularidade e desvio padrão	Arredondamento e desvio padrão	Esfericidade
Quartzito	41	0,662 ± 0,167	0,690 ± 0,040	0,787
Mármore	54	0,783 ± 0,105	0,795 ± 0,098	0,861
Granito	58	0,817 ± 0,117	0,889 ± 0,126	0,836
Moinho de barras				
Material	Nº de partículas	Circularidade e desvio padrão	Arredondamento e desvio padrão	Esfericidade
Quartzito	36	0,640 ± 0,092	0,653 ± 0,119	0,782
Mármore	48	0,673 ± 0,127	0,68 ± 0,089	0,688
Granito	60	0,798 ± 0,099	0,815 ± 0,107	0,723
Moinho de disco				
Material	Nº de partículas	Circularidade e desvio padrão	Arredondamento e desvio padrão	Esfericidade
Quartzito	35	0,715 ± 0,09	0,797 ± 0,102	0,776
Mármore	47	0,758 ± 0,212	0,705 ± 0,144	0,745
Granito	59	0,742 ± 0,038	0,786 ± 0,066	0,710
Moinho de rolos				
Material	Nº de partículas	Circularidade e desvio padrão	Arredondamento e desvio padrão	Esfericidade
Quartzito	30	0,584 ± 0,201	0,609 ± 0,134	0,627
Mármore	49	0,593 ± 0,197	0,625 ± 0,169	0,682
Granito	61	0,668 ± 0,108	0,674 ± 0,116	0,666
Tear Multifio				
Material	Nº de partículas	Circularidade	Arredondamento	Esfericidade
Quartzito	-	-	-	0,822
Mármore	-	-	-	0,794
Granito	-	-	-	0,853

Foi observado que o material recuperado do tear multifio, apresentou resultados expressivo de esfericidade pela análise realizada por CANSIZER, quando comparados com os demais tipos de moinho. Tendo em primeiro com maior esfericidade o granito (0,853), quartzito (0,822) e o mármore (0,794) por último.

A Figura 3 apresenta as imagens do formato de cada partícula para um dos moinhos analisados.

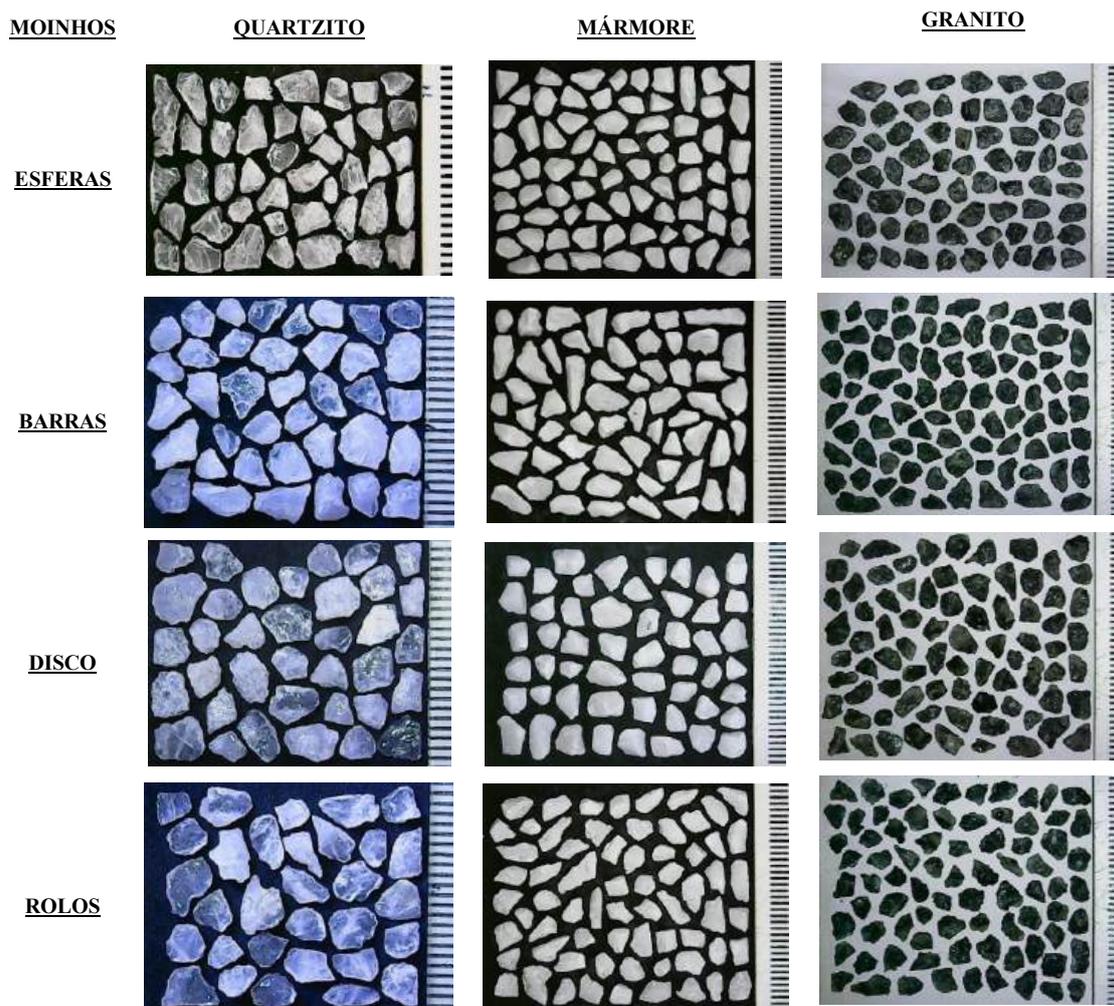


Figura 3: Imagens do formatos das partículas para cada resíduo em cada moinho.

5. CONCLUSÃO

Embora não há um método geral para a caracterização do formato de partícula dos tipos rochas existentes, mesmo seu comportamento sendo conhecido, é indispensável a compreensão que as características estruturais e mineralógicas têm influência sobre sua tendência de quebra. A partir dos resultados apresentados, foi observado que o os moinhos que utilizam o atrito como mecanismo de cominuição no processo de moagem é capaz de influenciar na produção de partículas de maior circularidade e arredondamento (menos angulosa). Os moinhos de disco, moinho de esferas e o moinho de barras, são os meios de cominuição que utilizam o atrito como esforço mecânico.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (processo nº 124901/2023-9) pelo apoio financeiro da bolsa concedida. Em especial, aos meus orientadores Rondinelli Moulin Lima e Mariane Costalonga de Aguiar pelo apoio e ensinamentos na realização do estudo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

HOLT, C.B. “The Shape of Particles Produced by Cominution – A Review, Powder Technology”, 28. Pages. 59 - 63. 1981.

PEÇANHA, R.P. Sistemas particulados: operações unitárias envolvendo partículas e fluidos / 1. ed. Rio de Janeiro: ELSEVIER, 2014.

TRASS, O.; KOKA, R.; PAPACHRISTODOULOU, G. “Particle shapes produced in the Szego mill. Part.Syst”. *Charact.* 12, 158-165. 1995.

ANÁLISE DA INTERAÇÃO RESÍDUO-RESINA PARA A PRODUÇÃO DE ROCHAS AGLOMERADAS

ANALYSIS OF THE WASTE-RESIN INTERACTION FOR THE PRODUCTION OF AGGLOMERATED STONES

Caio Otávio Raposo de Oliveira

Aluno de Graduação da Engenharia Química, 10º período -UFES
Período PIBITI/CETEM: setembro de 2023 a agosto de 2024
caioraoliveira@gmail.com

Mariane Costalonga de Aguiar

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

Monica Castoldi Borlini Gadioli

Coorientadora, Engenheira Química, D.Sc.
mborlini@cetem.gov.br

Lilian Gasparelli Carreira

Coorientadora, Engenheira Química, D.Sc.
lcarreira83@gmail.com

RESUMO

O crescimento contínuo da demanda por rochas ornamentais tem impulsionado a expansão da extração e beneficiamento no setor, gerando uma quantidade significativa de resíduos sólidos, o que afeta a produtividade e causa impactos ambientais adversos. Para mitigar esses efeitos, a produção de rochas aglomeradas a partir de resíduos do processamento de rochas ornamentais surge como uma alternativa viável. O objetivo deste trabalho foi analisar a interação dos resíduos de rochas ornamentais provenientes do beneficiamento com as resinas epóxi e poliéster presentes nas placas de rocha aglomerada, por meio da Análise Termogravimétrica (TGA), de forma a se observar propriedades térmicas e mecânicas como a estabilidade e degradabilidade térmica. A Análise Termogravimétrica (TGA) foi empregada para avaliar a interação entre os resíduos e as resinas, fornecendo uma compreensão detalhada das propriedades e desempenho das rochas aglomeradas produzidas. Ambas as resinas, Epóxi e Poliéster, se mostraram estáveis termicamente quando dispostas nas rochas aglomeradas, com destaque para a resina Epóxi, que forneceu a menor perda percentual de massa e estabilidade térmica até os 300 ° C, o que demonstra a vasta aplicabilidade que as rochas aglomeradas possuem.

Palavras-chave: rochas aglomeradas, análise termogravimétrica, resinas poliméricas.

ABSTRACT

The continuous growth in demand for ornamental stones has driven the expansion of extraction and processing in the sector, generating a significant amount of solid waste, which affects productivity and causes adverse environmental impacts. To mitigate these effects, the production of agglomerated stones from wastes from the processing of ornamental stones appears as a viable alternative. The objective of this work was to analyze the interaction of ornamental stone waste from processing with epoxy and polyester resins present in agglomerated stone slabs, through Thermogravimetric Analysis (TGA), in order to observe thermal and mechanical properties such as stability and thermal degradability. Thermogravimetric Analysis (TGA) was employed to evaluate the interaction between waste and resins, providing a detailed understanding of the properties and performance of the agglomerated stones produced. Both resins, Epoxy and Polyester, proved to be thermally stable when placed on agglomerated stones, with emphasis on the Epoxy resin, which provided the lowest percentage loss of mass and thermal stability up to 300 ° C, which demonstrates the wide applicability that agglomerated stones have.

Keywords: agglomerated stones, thermogravimetric analysis, polymer resins.

1. INTRODUÇÃO

A demanda por rochas ornamentais está em constante crescimento, o que leva a um aumento proporcional na escala de extração e beneficiamento desse setor. Apenas entre janeiro e março de 2024, o Brasil exportou 480,5 mil toneladas de rochas, gerando uma receita de US\$ 276,6 milhões. Esses números representam um crescimento de 31,9% no volume exportado e de 23,8% na receita em comparação ao mesmo período de 2023 (ABIROCHAS, 2024).

O setor de rochas ornamentais é responsável por uma grande geração de resíduos sólidos ao longo de sua cadeia produtiva (extração, beneficiamento e polimento), com perdas materiais que atingem a faixa de 65 a 75%, em média, impactando não somente a produtividade da operação, como o meio ambiente (CAMPOS et al. 2009). Isso ocorre devido à dificuldade do desenvolvimento tecnológico do setor em acompanhar, de forma sustentável, o crescimento da demanda de exportação nos últimos anos, e também à falta de planejamento operacional, que, em muitos casos, pode levar a despejos dos rejeitos de lavra em locais inadequados, como em encostas de morro, locais dos drenos ou nas próprias pedreiras (CAMPOS et al. 2009).

Uma possível alternativa para mitigar o impacto causado pelos resíduos sólidos gerados nos processos de extração de rochas, é a utilização dos mesmos para a produção de rochas artificiais, também chamadas de rochas aglomeradas. Ribeiro (2011) realizou um estudo sobre rochas aglomeradas, no qual utilizou rejeitos de mármore provenientes da extração de rochas ornamentais, juntamente com resina poliéster insaturada e um processo de vibro compressão a vácuo para a produção das mesmas, obtendo-se propriedades físicas e mecânicas superiores às encontradas em rochas ornamentais.

Dentre as resinas poliméricas mais utilizadas na produção de rochas aglomeradas estão as resinas epóxi e poliéster, cada uma com peculiaridades e características distintas. A resina epóxi, conhecida por sua alta resistência química e à corrosão, dureza, flexibilidade e excelente adesão a diversos substratos, é amplamente utilizada como aglomerante em argamassas e concretos, além de atuar como revestimento protetor de superfícies (TEZUKA, 1979). Já as resinas poliéster insaturadas são uma família de polímeros formados pela reação de ácidos orgânicos dicarboxílicos e glicóis, resultando em moléculas de cadeia longa e linear e, por serem termorrígidas, oferecem vantagens como baixo custo, estabilidade térmica e dimensional, resistência química a altas temperaturas e facilidade para moldar peças de grandes dimensões (SANCHEZ, et al. 2010).

Uma das características essenciais associadas à qualidade das rochas aglomeradas, bem como às suas propriedades mecânicas, é a interação entre o resíduo mineral e a resina utilizada. Dessa forma, fez-se necessária a utilização da Análise Termogravimétrica (TGA), uma técnica termoanalítica que exprime a variação de massa das amostras em função de uma variação controlada de temperatura, que auxiliou na observação dos efeitos interativos presentes nos materiais.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi analisar a interação dos resíduos de rochas ornamentais provenientes do beneficiamento com as resinas epóxi e poliéster presentes nas placas de rocha aglomerada, por meio da Análise Termogravimétrica (TGA), de forma a se observar propriedades térmicas e mecânicas como a estabilidade e degradabilidade térmica.

3. METODOLOGIA

Nesse estudo utilizou-se resíduos de rochas ornamentais (quartzito), provenientes do esquadrejamento dos blocos, gerando partículas de granulometria grossa e média, e do tear multifio, gerando as partículas finas. As resinas utilizadas foram Epóxi e Poliéster, para a produção de duas placas de rocha aglomerada.

3.1 Produção das Placas de Rochas Aglomeradas

Os resíduos de quartzito foram divididos em três faixas granulométricas obtidas por peneiramento: grosso (com partículas entre 2,38 a 0,707 mm), médio (entre 0,707 a 0,063 mm), e fino (incluindo partículas passantes na peneira de 0,063 mm). A proporção dos tipos de resíduos usada na produção das rochas aglomeradas foi de 66,66% de grosso, 16,67% de médio e 16,67% de fino, e a proporção entre resíduo e resina foi de 90% e 10%, respectivamente.

3.2 Adição das Resinas Epóxi e Poliéster

Para a produção das rochas aglomeradas foi necessário misturar-se as resinas com os respectivos catalisadores, para que conferisse as propriedades mecânicas desejadas no produto final. Para a resina Epóxi foi misturado 80 g de resina com 40 g de catalisador, e para a resina Poliéster foi misturado 118,8 g de resina com 1,2 g de catalisador.

3.3 Prensagem e Pós-cura

Ambas placas de rocha foram produzidas pelo método de vibro-termo-compressão à vácuo, submetidas a uma prensagem de 15 ton. Porém, para a placa de Epóxi, utilizou-se uma temperatura de 100 °C, por 20 min, e pós-cura de 5 horas à 60 °C em estufa, enquanto para a placa de Poliéster, utilizou-se uma temperatura de 110 °C, por 20 min, e pós-cura de 1 dia à temperatura ambiente (25 °C), seguido de 3 horas à 80 °C em estufa.

3.4 Caracterização das Amostras

Após as amostras serem preparadas, foi realizada a análise de Termogravimetria (TGA) das resinas endurecidas separadamente e das rochas aglomeradas fabricadas. As análises de Termogravimetria (TGA) foram realizadas sobre quatro amostras, nomeadas de A1 até A4, sendo elas:

A1 – Resíduo em pó de rocha produzida com resina Epóxi;

A2 – Resina Epóxi endurecida em pó;

A3 – Resíduo em pó de rocha produzida com resina Poliéster;

A4 – Resina Poliéster endurecida em pó.

Para a obtenção dos termogramas, foi utilizado o equipamento da marca Setaram, modelo LabSys Evo, que opera em atmosfera inerte, situado na Universidade Federal do Espírito Santo – UFES. A análise foi conduzida em uma faixa de temperatura de 25 °C a 1000 °C, com uma taxa de 15 °C/min, abrangendo toda amplitude do equipamento.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 a 4, mostram a variação de massa percentual das amostras em função do aumento de temperatura. Os principais pontos a serem analisados em gráficos TGA são: $T_{inicial}$, que consiste na menor temperatura em que se identifica o início da degradação térmica, T_{final} , sendo a menor temperatura onde se observa o fim da degradação térmica.

Nas Figuras 1 e 2, é possível observar quanto a temperatura influencia na degradação térmica de uma rocha aglomerada feita com resina Epóxi e na degradação da resina pura endurecida, respectivamente. Por meio da curva da Figura 1 identifica-se $T_{inicial} = 345$ °C e $T_{final} = 475$ °C, com cerca de 7% de perda de massa. Na Figura 2 percebe-se um comportamento similar ao gráfico anterior, com $T_{inicial} = 343$ °C e $T_{final} = 463$ °C, com 6% de perda de massa. Essa faixa característica de degradação da resina epóxi é evidenciada no trabalho de Nunes (2013), que trata sobre a cinética de degradação de um compósito formado por resina epóxi e fibra de carbono por meio de alguns tipos de análise, incluindo a Análise Termogravimétrica. Com um procedimento similar ao realizado neste trabalho, a autora identificou faixas de temperatura e

degradações mássicas totais próximas das encontradas acima, e concluiu que a resina epóxi contida em compósitos pode alcançar altos valores de estabilidade térmica, com aplicações sem degradação térmica até os 300 °C.

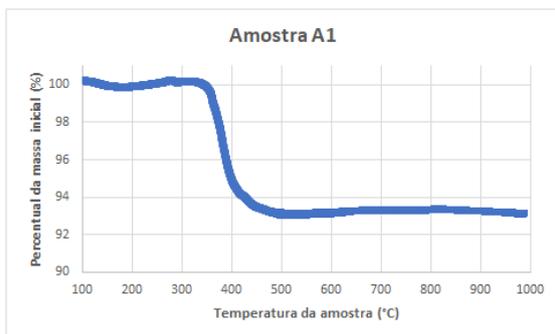


Figura 1: Gráfico TGA da amostra A1
(Resíduo de rocha com Epóxi)

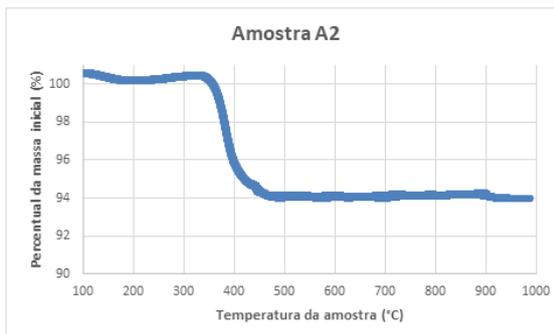


Figura 2: Gráfico TGA da amostra A2
(Resina Epóxi em pó)

Nas Figuras 3 e 4 estão os gráficos TGA da amostra contendo resíduo de rocha com Poliéster e da resina pura endurecida, respectivamente. Na Figura 3 observa-se uma degradação térmica de 10% em relação à massa inicial, na faixa entre $T_{inicial} = 200$ °C e $T_{final} = 410$ °C, o que demonstra uma menor estabilidade térmica quando comparada com a rocha contendo resina Epóxi. A principal diferença entre as resinas pode ser visualizada na Figura 4, onde a faixa se mantém entre 200 e 410 °C, porém percebe-se uma degradação relativamente maior quando comparada à resina Epóxi pura (Figura 2), totalizando 90% de perda em massa. A comparação entre as resinas Epóxi e Poliéster é citada no trabalho de Kersting (2004), onde o autor destaca vantagens e limitações entre várias resinas, entre elas, a estabilidade térmica da resina Epóxi frente as outras, e as boas propriedades químicas e elétricas da resina Poliéster. Vale ressaltar que a degradação apresentada anteriormente ocorre exclusivamente nas resinas, visto que o quartzito suporta, de forma estável, temperaturas superiores as utilizadas nos experimentos (até 1000 °C).

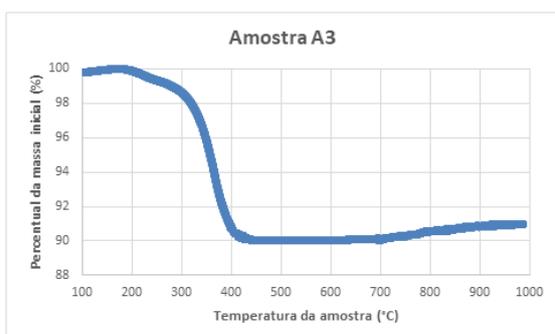


Figura 3: Gráfico TGA da amostra A3
(Resíduo de rocha com Poliéster)

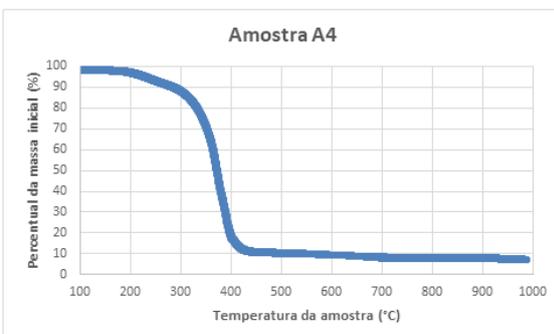


Figura 4: Gráfico TGA da amostra A4
(Resina Poliéster em pó)

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos e comparações realizadas foi possível relacionar a interação entre resíduos e resinas poliméricas, com propriedades como a estabilidade térmica e faixa de aplicação das rochas aglomeradas. Tanto a rocha produzida com resina Epóxi quanto a resina pura apresentaram boa estabilidade térmica e baixa degradação até pelo menos 300 °C. Já a rocha produzida com resina Poliéster e a resina pura de Poliéster se mostraram mais sensíveis a altas temperaturas, começando a degradação em faixas menores (entre 200 e 410 °C) e com perdas percentuais maiores quando comparados com a resina Epóxi. Vale ressaltar que as

amostras foram expostas a situações intensas de temperatura, e o fato de não haver degradação térmica em algumas faixas, não viabiliza, necessariamente, o uso seguro do material nas mesmas, devendo-se sempre analisar criteriosamente outras características inerentes da aplicação.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPQ, processo número 135566/2023-1, pelo apoio financeiro e pela bolsa de iniciação científica concedida, à UFES, especialmente à Prof.^a Lilian Gasparelli Carreira e ao Laboratório de Análises Químicas e Caracterização de Materiais/CCAUE/UFES pelo apoio com as análises realizadas, e as pesquisadoras Mariane Costalonga de Aguiar e Monica Castoldi Borlini Gadioli, pelo direcionamento e apoio prestado.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIROCHAS - Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. Síntese das Exportações Brasileiras de Rochas Ornamentais e de Revestimento no 1º Trimestre de 2024. Disponível em: < https://abirochas.com.br/wp-content/uploads/2022/01/Informe-03_2024-Exportacoes-1_Trimestre-v2.pdf > Acesso em maio. 2024.

CAMPOS, A.R.; CASTRO, NF.; VIDAL, F.W.H.; BORLINI, M.C. Tratamento e aproveitamento de resíduos de rochas ornamentais e de revestimento, visando mitigação de impacto ambiental. In: VII Simpósio de Rochas Ornamentais do Nordeste. Fortaleza - CE. Novembro de 2009.

KERSTING, D.F. Avaliação de Resinas Epóxi para Fabricação de materiais compósitos pelo processo de pultrusão. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Porto Alegre. RS, UFRGS, 2004.

NUNES, L.M. Cinética de degradação do sistema Resina Epóxi/Fibra de Carbono. Trabalho de Graduação (Engenharia dos Materiais). Guaratinguetá. SP, Universidade Estadual Paulista, [s.n.], 2013.

RIBEIRO, C.E.G. Produção de rocha artificial utilizando resíduo da indústria de mármore em matriz poliéster. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais). Campos dos Goytacazes. RJ, UENF, 2011. 91 p.

SANCHEZ, E.M.S.; CAVANI, C.S.; LEAL, C.V.; SANCHEZ, C.G. Compósito de resina de poliéster insaturado com bagaço de cana-de-açúcar: influência do tratamento das fibras nas propriedades. Polímeros, vol. 20, n. 3, p. 194-200, 2010.

TEZUKA, Y. Concretos polímeros. São Paulo: IPT, 1979. 29p.

CARACTERIZAÇÃO DE MINERAIS CARREADORES DE Mn, Ni, Cu E Li EM ROCHAS MANGANESÍFERAS DO CINTURÃO MINEIRO

CHARACTERIZATION OF Mn, Ni, Cu AND Li CARRYING MINERALS IN MANGANESIFEROUS ROCKS OF THE CINTURÃO MINEIRO

Danyel Pereira Avellar da Cunha

Aluno de Graduação da Geologia 9º período, UFRJ
Período PIBIC projeto CNPq: abril de 2023 a agosto de 2024
danyelavellar147@gmail.com

Matheus Lamas Machado

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

Ciro Alexandre Ávila

Orientador, geólogo, D.Sc.
avila@mn.ufrj.br

Reiner Neumann

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

RESUMO

No Cinturão Mineiro a norte da zona de cisalhamento do lenheiro, encontram-se os depósitos de manganês associados às sequências metavolcanosedimentares Rio das Mortes. Esses depósitos podem conter elementos críticos como Li, Ni, Co e Cu, foco deste estudo. O estudo visa caracterizar mineralogicamente cinco amostras de rochas manganesíferas com análise química quantificação por DRX e petrografia em MEV-EDS.

A mineralogia base composta por spessartita, quartzo, com minerais secundários caulinita e goethita, e em menor proporção óxidos de manganês pirolusita e criptomelana, com destaque para litioforita corroborada pela anomalia de lítio de uma das amostras. Em geral as rochas apresentam um bandamento composicional controlado pelas granadas manganesíferas principalmente. Uma amostra com baixo Al apresenta mineralogia distinta, composta principalmente por um piroxenóide (rondonita) e anfibólio manganesífero, em detrimento da granada manganesífera. Inclusões de sulfetos contendo Ni, Co e Cu aparecem nas granadas como traço. O principal mineral carreador de Mn é a granada, com consequência de apresentarem maiores teores de Al no minério, o que pode gerar implicações geometalúrgicas, e com menor contribuição dos óxidos de manganês. Destaca-se a ocorrência de litioforita, um óxido de manganês litínífero secundário, como potencial mineral de minério de lítio associado a mineralizações de manganês.

Palavras-chave: análise quantitativa por DRX; minério de manganês; elementos críticos.

ABSTRACT

In the mineiro belt, north of the Lenheiro shear zone, manganese deposits are associated with the Rio das Mortes metavolcanosedimentary sequences. These deposits may contain critical elements such as Li, Ni, Co and Cu, the focus of this study. The study aims to mineralogically characterize five samples of manganese rocks with chemical analysis, quantification by XRD and SEM-EDS petrography.

The base mineralogy composed of spessartite, quartz, with secondary minerals kaolinite and goethite, and to a lesser extent manganese oxides pyrolusite and cryptomelane, with an emphasis on lithiophorite corroborated by the lithium anomaly of one of the samples. The rocks present a compositional banding controlled mainly by manganese garnets. A sample with low Al presents a distinct mineralogy composed mainly of a pyroxenoid (rhodonite) and a

manganese amphibole, at the depletion of manganese garnet. Sulfide inclusions containing Ni, Co and Cu appear in garnet as traces. The main carrier minerals for Mn are garnet, with the implication of having higher levels of Al in the ore, which can produce geometallurgical implications, and with a lower contribution from manganese oxides. The occurrence of lithiophorite, a secondary lithiniferous manganese oxide, stands out as a potential mineral for lithium ore associated with manganese mineralizations.

Keywords: quantitative analysis by XRD; manganese ore; critical elements.

1. INTRODUÇÃO

O processo de acreção dos arcos magmáticos, tanto oceânicos quanto continentais, que originou o Cinturão Mineiro envolveu vários ciclos de subducção, atividade ígnea, metamorfismo e deformação, gerenciados por eventos tectonotermiais. Esses eventos geológicos operam em várias escalas e controlam fundamentalmente a formação de depósitos minerais e determinam a dotação metalogenética da área (BIERLEIN et al., 2006). Conforme a concepção apresentada por ÁVILA (2000), a área do Cinturão Mineiro é segmentada pela zona de cisalhamento do Lenheiro, que em termos tectônicos divide a região em dois blocos crustais, um ao norte, mais profundo, e outro ao sul, mais raso. No Bloco Norte, encontram-se depósitos de ferro, manganês e pegmatitos contendo cassiterita, columbita-tantalita, microlita e espodumênio (Sn-Nb-Ta-Li), além de outras ocorrências dispersas de galena, molibdenita e scheelita. Essas ocorrências estão associadas a sequência metavulcanossedimentar Rio das Mortes, que é representada na sua base por rochas metaultramáficas (metadunitos, serpentinitos e clorita-talco-tremolita xistos), que estão sotopostas a rochas metamáficas (anfíbolitos e granada anfíbolitos). No topo desse conjunto metaígneo aflora uma unidade metassedimentar representada principalmente por fílitos, fílitos carbonosos, escassos quartzitos e níveis de rochas químicas manganésíferas metamorfisadas (gonditos). Essas rochas manganésíferas são o foco deste estudo, pois têm grande importância econômica. Como já foi observado em outros estudos, rochas manganésíferas podem conter elementos críticos (Li, Ni, Co e Cu), *commodities* de interesse estratégico para uma matriz energética sustentável. (TORO et al., 2020).

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo a caracterização mineralógica exploratória de 5 amostras de rochas manganésíferas, associadas a minas de manganês entre as cidades de Ibituruna e Nazareno, por análise química, quantificação por difração de raios X (DRX) e petrografia em microscópio eletrônico de varredura (MEV-EDS).

3. METODOLOGIA

A coleta das amostras de mão foi realizada, seguindo o trend de afloramentos dos gonditos de sudoeste a nordeste, em afloramento de frente de lavra nas minas Sumaré (25) correlata com Açude (26); Monte Azul (14, 15); e afloramento de uma cava de mina desativada (8), próximo ao granitoide Ritápolis. Em laboratório, as amostras seguiram duas preparações. 1) em quarteador rotativo foram selecionadas cinco amostras representativas que foram reduzidas em moinho planetário, e em McCrone, para produzir de 10 e 3 g para análise química por FRX e ICP-MS (exceto a amostra 14); e análise por DRX. Foram obtidos padrões de raios X com o equipamento Bruker D8 Advance Eco com tubo selado de Cu, medições 4 a 105° 2 θ em passos de 0,01°. A quantificação mineral foi conduzida usando método de refinamento Rietveld, no software DIFFRAC.TOPAS 5. Para as seções polidas visando análises de microscopia eletrônica com análises químicas pontuais por energia dispersiva (MEV-EDS), as amostras de mão foram cortadas e embutidas em resina epóxi, polidas e cobertas com carbono e então analisadas em um MEC ZEISS Sigma 300 VP acoplado a 2 detectores de EDS Bruker XFlash 6I60, operado com abertura de 30 μ m, 15 kV e distância de trabalho de 8 mm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises químicas de rocha total apresentaram dois padrões de teores de MnO, um grupo com aproximadamente ~20% (amostras 8, 26, Tabela 1) e outro com maior ~36% (15, 25). As amostras 8 e 15 apresentaram em média 6,24% de Al₂O₃, em contraste com média de 15,23% das amostras 25, 26. SiO₂ varia entre 22,28% e 48,64% nas amostras 25 e 26 respectivamente. Já de Fe₂O₃, foram obtidos teores entre 8 a 15 wt%. A amostra 15, em especial, apresentou teor de 5,98% de CaO. A amostra 25 mostra maior teor de Li em relação às demais (Tabela 1). Os teores de Ni e Co para as amostras 8, 15 e 25 são semelhantes. Comparativamente, o teor de Cu é mais expressivo nas amostras 8 e 25.

Tabela 1: Resultados das análises por FRX e ICP-MS(ppm).

ID	Al ₂ O ₃	As ₂ O ₃	CaO	FRX				Li	ICP-MS (ppm)			
				CuO	Fe ₂ O ₃	MnO	SiO ₂		Co	Ni	Cu	
8	9,35	0	1,11	0,06	13,44	22,08	43,41	Nd	102	531	430	
15	3,13	0,16	5,98	0	11,9	36,24	34,51	5	113	804	26	
25	16,37	0	2,01	0,05	9,51	36,62	22,28	483	272	896	528	
26	14,09	0	4,18	0,03	8,79	20,7	48,64	44	54	76	98	

As amostras dos gonditos apresentam majoritariamente mineralogia maior de spessartita, quartzo, caulinita e goethita (Figura 1). A amostra 26, pela sua ausência de caulinita e menor porcentagem de goethita, sugere um menor grau de intemperismo se comparado a 8, 14 e 25 (Figura 1). Excepcionalmente a amostra 15 difere das demais amostras devido à presença de rodonita e anfibólio manganífero, o que se reflete no seu baixo teor de Al₂O₃ (Tabela 1).

Em relação aos minerais supergênicos, os óxidos de Mn criptomelana e pirolusita, são identificados nas amostras 8, 14; nas amostras 15 e 25 também foi identificada litioforita, um óxido de manganês com lítio, que pode explicar o teor acentuado de Li na amostra 25, mas não ocorre com a amostra 15, que mostrou teor insignificante de Li (Figura 1, Tabela 1).

Para identificar a litioforita foi preciso adotar um método em particular, pois as análises por EDS são incapazes de detectar o elemento Li. Litioforita é identificada por DRX (Figura 1), através do pico característico em 9,4 Å, corroborado pelo teor de Li na amostra 25 (Tabela 1) e por análises no EDS com estequiometria recalculada para teores médios de 11 % de Al, 38% de Mn e 9% de Fe.

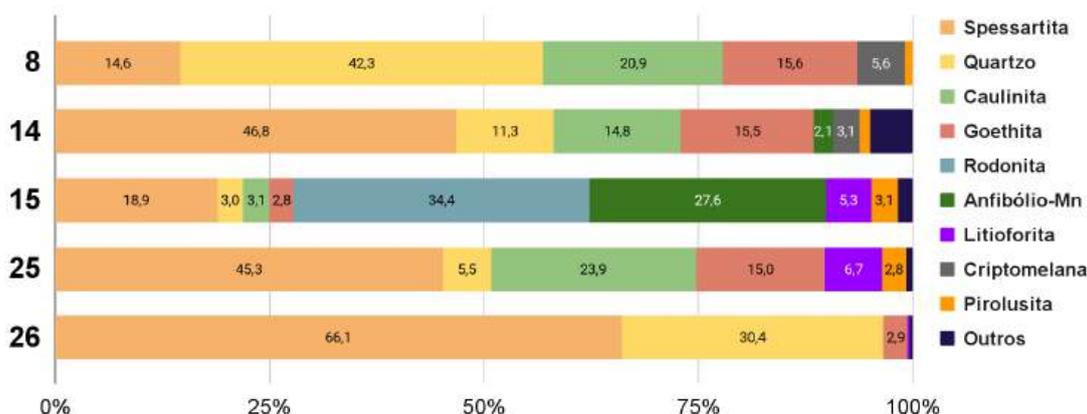


Figura 1: Resultados da quantificação por DRX pelo método Rietveld.

Petrograficamente dois padrões texturais podem ser observados: (i) textura granular com cristais subédricos de spessartita, definindo um bandamento composicional, em uma matriz formada por minerais de alteração, como óxidos e hidróxidos de Mn e Fe, quartzo e caulinita em menor proporção, nas amostras 14 e 25, e 8 onde o bandamento não é visível (Figura 2A); (ii)

bandada caracterizada por níveis granadíferos intercalados com níveis maciços de quartzo na amostra 26; (iii) matriz de rodonita com cristais de anfibólio manganésífero dispostos paralelamente; com cristais de granada concentrados em regiões na matriz, localmente essa amostra, 15, é formada por uma matriz de oxi-hidróxidos de manganês e ferro e cristais de granada e anfibólio manganésífero maiores. (Figura 2B).

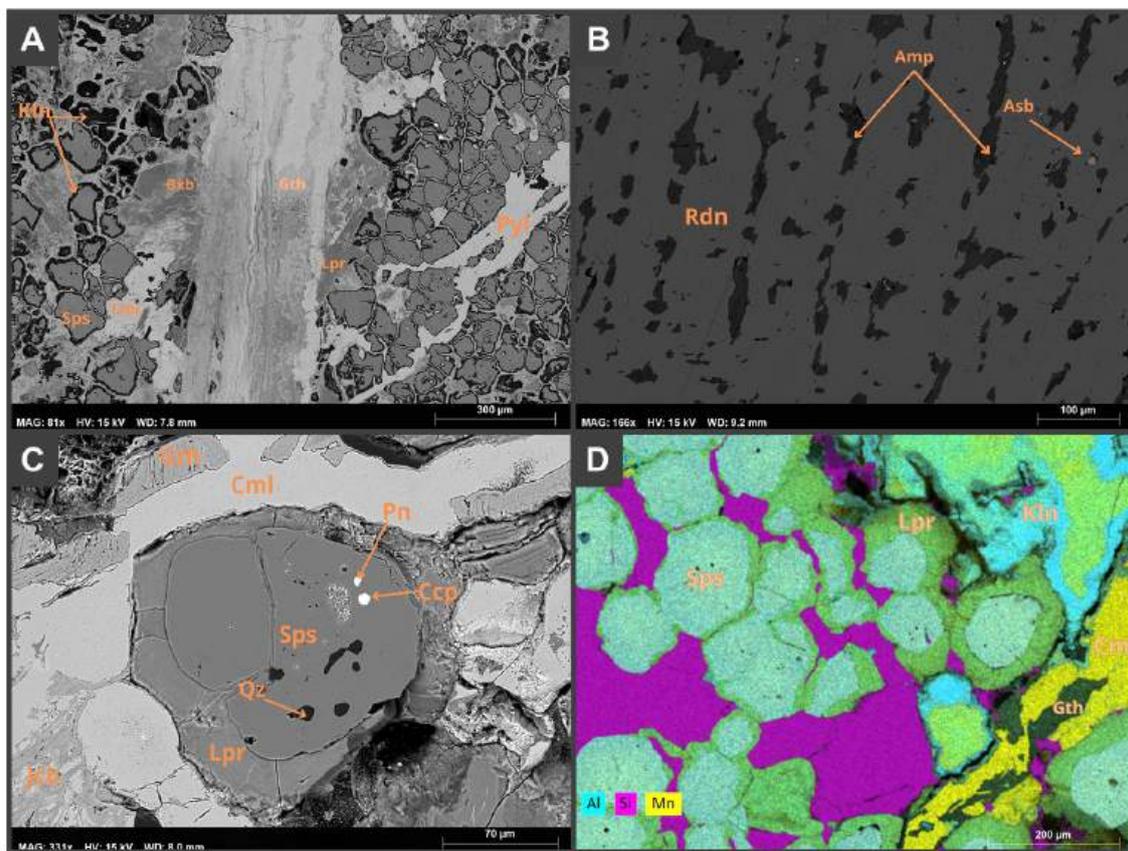


Figura 2: **A)** 25, preenchimento de fratura e textura granular das granadas; **B)** 15, Matriz de rodonita com cristais de anfibólio-Mn orientados paralelamente; **C)** 25, detalhe das inclusões nas granadas; **D)** 26, mapa composicional com detalhe da alteração da granada para litioforita em matriz de quartzo, com precipitação de criptomelana em fraturas. **Qz:** quartzo, **Sps:** spessartita (Mn), **Gth:** goethita (Fe), **Cml:** criptomelana (Mn), **Lpr:** litioforita (Li, Mn), **Kln:** caolinita, **Jcb:** jacobscita (Mn, Fe), **Ccp:** calcopirita (Cu, Fe), **Pn:** pentlandita (Ni, Co), **Bxb:** bixbyita (Mn, Fe), **Pyl:** pirolusita (Mn), **Rdn:** rodonita (Mn), **Amp:** anfibólio (Mn), **Asb:** asbolana (Mn, Co, Ni).

Os anfibólios possuem teor de 7 a 10% Ca, o que explica o alto teor de cálcio na amostra 15, a amostra 26 em contrapartida não possui ocorrência de anfibólio, no entanto seu alto teor Ca pode ser explicado devido a um menor teor de Ca nas granadas (2 a 6% Ca) mas um grande volume na amostra.

Feições secundárias como fraturas e poros são preenchidas por criptomelana, goethita, pirolusita e litioforita (Figura 2C), este último também aparece em halos de alteração em suas bordas. Esses minerais são produtos da alteração da granada, caulinita também é produto da sua alteração que aparece igualmente em halos na amostra 25 (Figura 2A), o que sugere que as caulinitas encontradas na forma típica de cristais de granada substituíram totalmente essa última. Na amostra 25 esse halo é formado por caulinita, e nesta amostra este mineral predomina (23,9%), e por litioforita (6,7%). O mapa composicional de EDS da Figura 2D exemplifica tanto a substituição da granada diretamente por litioforita como também a precipitação de óxidos de manganês em fraturas.

Os elementos Ni e Cu são identificados em inclusões, pentlandita e calcopirita aparecem inclusos nas granadas (Figura 2C) na amostra 25, os minerais niquelita, gersdorffita e annabergita foram identificados na matriz de rodonita na amostra 15.

5. CONCLUSÃO

- Os teores de Al e Si, apresentados nas rochas sugerem que a composição inicial da rocha é um fator determinante na formação dos minerais manganésíferos durante o metamorfismo, que ficam evidenciados na amostra 15 pela presença de rodonita e anfibólio.
- A petrografia e as análises por MEV-EDS evidenciaram os graus de intemperismo e texturas variadas nas rochas, devido aos halos formados nas granadas por minerais supergênicos (Figura 2A, Figura 2D), preenchimento de fraturas.
- A mineralogia para mineral de Mn é dominada por spessartita e rodonita, com pirolusita, criptomelana, psilomelano, bixbyita, anfibólio manganésífero e litioforita subordinados.
- Os minerais Ni e Cu são encontrados restritos às inclusões em granada e rodonita, como calcopirita, niquelita e pentlandita. Além disso, a litioforita, identificada por DRX, pode conter Li, o Co foi detectado em inclusões de minerais como gersdorffita, asbolana e pentlandita.
- Apesar das limitações analíticas do EDS, conseguimos identificar que as rochas manganésíferas têm o potencial para lítio, através da litioforita que foi apontada por DRX e sua composição com estequiometria recalculada excluindo o elemento.

Esses resultados reforçam a importância da caracterização detalhada das rochas manganésíferas para entender a formação, potencial econômico desses depósitos, e orientar rotas de processamento mineral.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM e colaboradores pelo suporte e infraestrutura analítica, ao CNPq e ao projeto CNPq “CoManga – Caracterização de minérios e ocorrências de manganês no Cinturão Mineiro (MG) com foco em minerais estratégicos: Co, Li, Ni e Cu” pela bolsa de iniciação científica, e aos meus orientadores pelo apoio durante toda a pesquisa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÁVILA, C.A. Geologia, petrografia e geocronologia de corpos plutônicos paleoproterozóicos da borda meridional do Cráton São Francisco, região de São João del Rei, Minas Gerais. 2000. 401 f. Tese (Doutorado em Geologia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

BIERLEIN, F.P.; GROVES, D.I.; CAWOOD, P.A. 2009. Metallogeny of accretionary orogens - The connection between lithospheric processes and metal endowment. *Ore Geol. Rev.* 36 (4), 282-292.

TORO, N.; ROBLES, P.; JELDRES, R.I. 2020. Seabed mineral resources, an alternative for the future of renewable energy: A critical review. *Ore Geology Reviews*, 126, 103699.

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DO MINÉRIO DE LÍTIO DA PROVÍNCIA BORBOREMA

CHEMICAL AND MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF LITHIUM ORE FOR BORBOREMA PROVINCE

Diogo Rodrigues de Souza Nogueira

Aluno de Graduação de Geologia da UERJ, 9^o período
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: março de 2024 a agosto de 2024
diogordsn.13@gmail.com

Andrey Linhares Bezerra de Oliveira

Orientador, Químico, D.Sc.
aloliveira@cetem.gov.br

Luiz Carlos Bertolino

Coorientador, Geólogo, D.Sc.
lcbertolino@cetem.gov.br

RESUMO

O lítio é um importante metal com diferentes aplicações, principalmente na produção de baterias recarregáveis. Atualmente, observa-se uma grande procura por novas ocorrências e depósitos de minerais ricos em lítio. Foram estudadas três amostras de minérios de lítio (espodumênio) provenientes de um depósito localizado na Província Borborema, entre os estados da Paraíba e Rio Grande do Norte. A região da Província Borborema compreende uma das áreas promissoras para produção do metal no Brasil. No Cetem, as amostras foram britadas e moídas, homogeneizadas e classificadas granulometricamente via úmidas. As diferentes frações foram caracterizadas mineralologicamente através de descrição em lupa binocular, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura. O teor de lítio foi determinado por espectroscopia de absorção atômica. Os resultados de DRX indicam que as amostras são constituídas essencialmente por espodumênio e quartzo. A amostra ESP 01 foi a que apresentou a maior concentração de Li_2O (6,97%) e a ESP 03 a com o menor teor (1,83%). Na próxima etapa do estudo a amostra ESP 01 será submetida à Espectrometria de Absorção Atômica para obtenção do Li.

Palavras-chave: minério de lítio; província borborema; espodumênio.

ABSTRACT

Lithium is an important metal with different applications, mainly in the production of rechargeable batteries. Currently, there is a great search for new occurrences and deposits of minerals rich in lithium. Three samples of lithium ores (spodumene) were studied from a deposit located in the Borborema Province, between the states of Paraíba and Rio Grande do Norte. The Borborema Province region comprises one of the promising areas for metal production in Brazil. At Cetem, the samples were crushed and ground, homogenized and wet granulometrically classified. The different fractions were mineralogically characterized through description using a binocular magnifying glass, X-ray diffractometry, and scanning electron microscopy. Lithium content was determined by atomic absorption spectroscopy. The XRD results indicate that the samples are essentially made up of spodumene and quartz. Sample ESP 01 had the highest concentration of Li_2O (6.97%) and ESP 03 had the lowest concentration (1.83%). In the next stage of the study, the ESP 01 sample will be subjected to Atomic Absorption Spectrometry to obtain Li.

Keywords: lithium ore; borborema province; spodumene.

1. INTRODUÇÃO

O lítio é um metal alcalino com propriedades físicas químicas importantes, como suas propriedades de reatividade, estabilidade em compostos, condutividade elétrica, principalmente para aplicações na produção de baterias de alto desempenho. A demanda mundial de lítio tem aumentado consideravelmente, principalmente devido ao aumento da produção de baterias recarregáveis. A Província Borborema, reconhecida como uma das principais províncias pegmatíticas do Brasil, está atraindo a atenção devido ao seu significativo potencial de ocorrências de minérios de lítio (SANTOS et al., 2020; MOREIRA et al., 2017). Estudos extensivos estão em andamento na região, refletindo sua importância estratégica para a economia mineral do país. Ao longo dos anos, essa área tem sido fundamental para atender às demandas tanto regionais quanto globais. O crescente interesse no potencial econômico da região em relação ao lítio destaca sua relevância para o setor mineral.

2. OBJETIVO

O estudo teve como objetivo principal a caracterização mineralógica e química de três amostras de minério de lítio da Província Borborema, estado da Paraíba, visando a posterior utilização das amostras para desenvolvimento de rotas para obtenção do lítio.

3. METODOLOGIA

As amostras foram fornecidas por um minerador da região da Província Borborema (PB). No Cetem as amostras foram cominuídas no britador de mandíbulas e no moinho de barras, homogeneizadas de acordo com suas frações granulométricas, utilizando peneiras de 6 a 325 #. Em seguida, cada amostra foi analisada em laboratório utilizando um microscópio estereoscópico binocular (lupa), difratometria de raios X (DRX), microscópio eletrônico de varredura (MEV) e os teores de lítio das amostras brutas foram determinados por espectrometria de absorção atômica (AA).

As análises por Difratometria de Raios X (DRX), foram realizadas pelo método do pó no equipamento Bruker-AXS D8 Advance Eco, com radiação Cu K α (40 kV/25 mA), com passo de 0,01° 2 θ , tempo de contagem de 92 segundos por passo com detector linear sensível à posição do tipo silicon drift de última geração (com discriminação de energia) LynxEye XE, coletados de 5 a 80° 2 θ . A interpretação qualitativa de espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados relacional PDF 4+ (ICDD, 2014) em software Bruker Diffrac.EVA.

Os minerais nas amostras foram determinados no microscópio eletrônico de varredura (MEV) Hitachi Modelo TM3030 Plus. As amostras foram recobertas com prata antes da análise.

As concentrações do lítio nas amostras Run-of-Mine (ROM) foram determinadas por meio da Espectrometria de Absorção Atômica (AA). Foi utilizado o equipamento Varian SpectrAA-55B atomic absorption spectrophotometer.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados da caracterização mineralógica das três amostras de minério de lítio. Na Figura 1 são apresentadas as fotomicrografias das amostras obtidas no microscópio estereoscópico binocular.

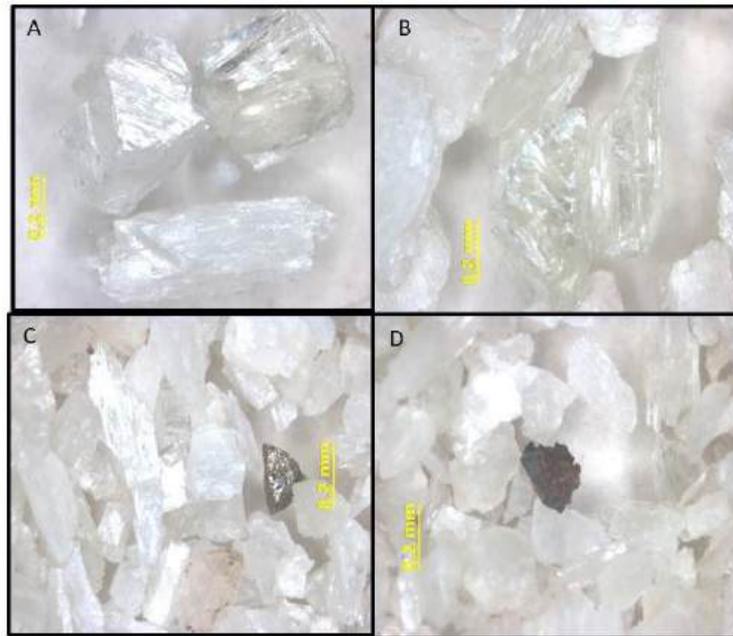


Figura 1: Fotomicrografias das amostras A e B) ESP1, C) ESP2, e D) ESP3, obtidas no microscópio estereoscópico binocular. Em A) são observados grãos de espodumênio, em B), espodumênio (cor mais clara), e na C), espodumênio e um grão de óxido de Fe (cor mais escura).

As amostras ROM e as frações mais finas foram descritas através do microscópio eletrônico de varredura. Os resultados do MEV corroboram as informações obtidas no microscópio estereoscópico binocular. As amostras são constituídas essencialmente por grãos de espodumênio de hábito prismático e planos de clivagem perfeitos (Figura 2). Também foram identificados grãos de quartzo e óxido/hidróxidos de ferro nas amostras.

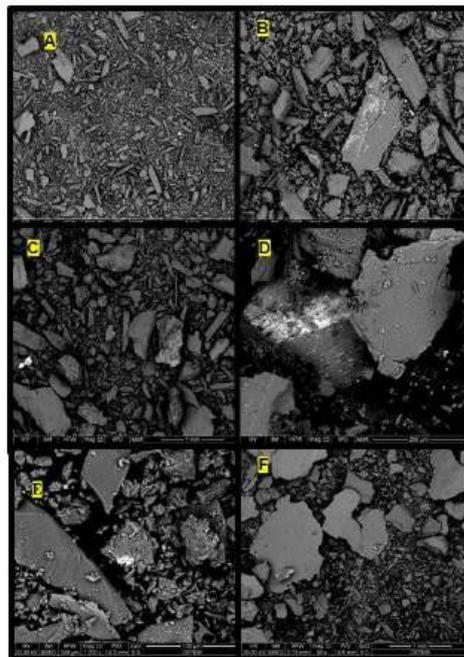


Figura 2: Imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura das amostras A e B) ESP1, C e D) ESP2 e E e F) ESP3. Os grãos acinzentados representam o espodumênio, enquanto os esbranquiçados representam o quartzo.

A seguir são apresentados os difratogramas de raios X das amostras brutas (Figura 3). Observa-se que as amostras são constituídas essencialmente por espodumênio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) e por quartzo (SiO_2). Os resultados indicam que os picos característicos do espodumênio são relativamente mais intensos na amostra ESP1, em seguida na amostra ESP2.

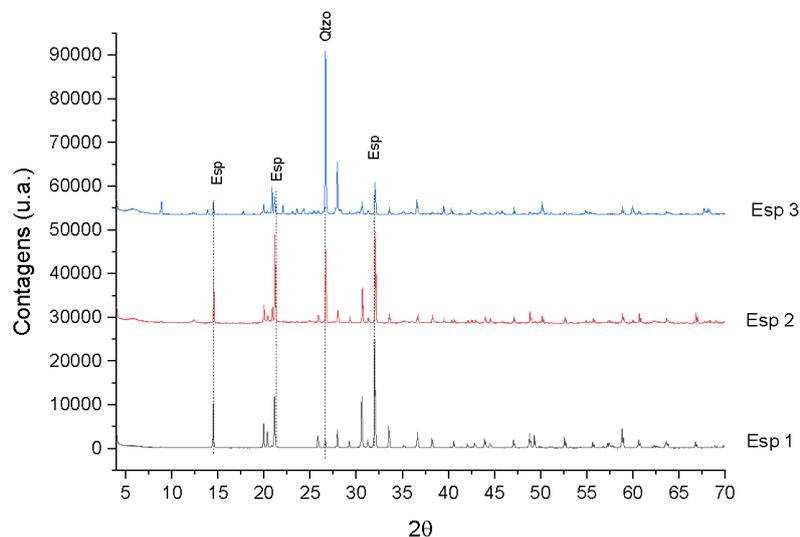


Figura 3: Difratogramas de raios X das amostras ESP 01, ESP02 e ESP 03.

A seguir são apresentadas as concentrações de lítio das três amostras, a amostra ESP01 é a com a maior concentração (Tabela 1). Esta amostra foi a que apresenta maior teor do mineral de interesse econômico, o espodumênio, em comparação com as demais amostras. A presença significativa de lítio na ESP01 indica um potencial elevado para a extração do elemento, reforçando a importância desta amostra no contexto da pesquisa.

Tabela 1. Resultados das análises químicas das amostras (% em peso).

Amostra	Li	Li	Li ₂ O
ESP1	32393 mg L-1	3,2 %	6,97
ESP2	22670 mg L-1	2,3 %	5,00
ESP3	8378 mg L-1	0,84 %	1,83

5. CONCLUSÃO

O estudo de caracterização mineralógica e química indicou que a amostra ESP01 é constituída essencialmente por espodumênio ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) e foi a que apresentou maior teor de Li_2O (6,97%), a ESP2 também é constituída essencialmente pelo mesmo mineral, com teor de Li_2O de 5,00%, e a ESP3 é mais rica em quartzo, com um teor de Li_2O de 1,83%.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, ao CETEM (Centro de Tecnologia Mineral) pela disponibilização dos laboratórios e dos recursos necessários para a realização da pesquisa e a orientação do Professor Luiz Carlos Bertolino, cujo auxílio tem sido indispensável para o sucesso deste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRAGA, P.F.A.; FRANÇA, S.C.A.; SILVA, T.T.; ROSALES, G.D. XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 26., 2015, Poços de Caldas. Uma alternativa para extração de lítio de pegmatitos. Poços de Caldas. Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2015.

FERNANDES, P.R.; CABRAL NETO, I.; SILVEIRA, F.V.; PAES, V.J.C. Avaliação do potencial de lítio no Brasil- área: Província Pegmatítica da Borborema. SGB/CPRM: Recife, 2022.

MOREIRA, G.C.; GONÇALVES, C.C.; FRANÇA, S.C.A.; BRAGA, P.F.A. Uma nova rota tecnológica para a produção de hidróxido de lítio a partir de minério de espodumênio. *Holos*, [S.L.], vol. 6, p. 162-169, 5 dez. 2017. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN). <http://dx.doi.org/10.15628/holos.2017.6534>.

SANTOS, L.L.; BIESEKI, L.; BERTOLINO, L.C.; OLIVEIRA, M.S.M.; MARIBONDO, R.; PERGHER, S.B.C.; CAMPOS, V.M.J.S.; SANTOS, W.H. Valorização da cadeia produtiva do lítio: Alternativas sustentáveis para extração de lítio do espodumênio. Natal: Edufrn, 2020. 180 p.

MICROSCOPIA CORRELATIVA E DESAFIOS NA CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DE GRAFITA

CORRELATIVE MICROSCOPY AND CHALLENGES IN TECHNOLOGICAL CHARACTERIZATION OF GRAPHITE

Eduardo de Souza Caldeira

Aluno de Graduação da Geologia 5º período, UFRJ
Período PIBIC: Setembro de 2023 a Agosto de 2024
eduardodesouzacaldeira@gmail.com

Reiner Neumann

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

Matheus Lamas Machado

Coorientador, geólogo, M.Sc.
mmachado@cetem.gov.br

Felipe Emerson André Alves

Coorientador, geólogo, D.Sc.
felipeemersonaalves@gmail.com

RESUMO

A grafita tem grande importância na indústria tecnológica, como no desenvolvimento de materiais refratários e eletrônicos. Neste estudo, foi realizada a análise de DRX de um filito com grafita, juntamente com a confecção de seções polidas para aquisição de imagens BSE e de microscopia óptica de luz refletida, as quais foram submetidas a processamento no software FIJI, em microscopia multimodal. A microscopia multimodal combina dois ou mais tipos de técnicas de microscopia que, através de métodos de processamento de imagem, permitem a análise de múltiplas propriedades mineralógicas de uma mesma amostra. O presente trabalho aborda os desafios na caracterização tecnológica da grafita e tem como objetivo explorar o potencial da microscopia multimodal como alternativa para caracterização e quantificação do mineral. Através dos dados obtidos pela metodologia adotada, notou-se que a caracterização tecnológica através de métodos tradicionais como Difração de Raios X (DRX) / Método de Rietveld mostrou-se pouco precisa. Enquanto isso, o processamento de imagem demonstrou que, apesar dos desafios como aquisição de imagens, o método localiza eficazmente o mineral nas amostras, permitindo análise das características texturais, e melhor consistência na comparação com os teores de grafita medidos por TGA. Isso destaca a importância de uma análise mais integrada e abrangente, ao mesmo tempo que aplicada.

Palavras-chave: microscopia correlativa; processamento de imagem; TGA.

ABSTRACT

Graphite has significant importance in the technological industry, such as in the development of refractory and electronic materials. In this study, XRD analysis of a phyllite with graphite was conducted, along with the preparation of polished sections for acquiring BSE images and reflected light optical microscopy, which were processed in the FIJI software, in multimodal microscopy. Multimodal microscopy combines two or more types of microscopy techniques that, through image processing methods, allow for the analysis of multiple mineralogical properties of the same sample. This work addresses the challenges in the technological characterization of graphite and aims to explore the potential of multimodal microscopy as an alternative for the characterization and quantification of the mineral. Through the data obtained by the adopted methodology, it was noted that technological characterization through traditional methods such as X-ray Diffraction (XRD) / Rietveld Method proved to be inaccurate. Meanwhile, image processing demonstrated that, despite challenges such as image

acquisition, the method effectively locates the mineral in the samples, allowing for the analysis of textural characteristics and better consistency in comparison with the graphite contents measured by TGA. This highlights the importance of a more integrated and comprehensive analysis, while also being applied.

Keywords: correlative microscopy; image processing; TGA.

1. INTRODUÇÃO

A formação da grafita ocorre durante o processo de grafitização, de caráter irreversível, resultante do aumento progressivo do grau metamórfico condicionado às rochas contendo material rico em carbono (BUSECK & BEYSSAC, 2014). Além de crucial para a termometria de rochas devido à sua capacidade de registrar temperaturas de formação (BEYSSAC et al., 2002), sua importância tecnológica é indiscutível, especialmente em um contexto onde a busca por materiais de alto desempenho é constante. No entanto, a caracterização tecnológica da grafita apresenta desafios significativos, particularmente devido às suas propriedades químicas e físicas. Quando misturada com outros minerais, a grafita apresenta baixo contraste nas imagens de Elétrons Retroespalhados (BSE) obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), o que dificulta sua identificação dentro de uma matriz mineral. A microscopia correlativa surge como uma abordagem promissora para produzir imagens multicomponentes através da correlação de imagens obtidas de diferentes microscópios (GOMES, 2016). A integração de técnicas avançadas de análise e processamento de imagens é fundamental. O uso de algoritmos pode aprimorar a qualidade das imagens, destacando as características distintivas da grafita e permitindo uma identificação mais precisa. A microscopia correlativa, que combina imagens obtidas de diferentes tipos de microscópios, potencializa ainda mais essa abordagem. Ao correlacionar imagens de microscopia óptica e MEV, por exemplo, é possível combinar as vantagens de ambas as técnicas: a resolução e o contraste remetendo à composição do BSE com as propriedades óticas da microscopia por luz refletida. A escassez de estudos que aplicam técnicas como a microscopia correlativa à petrografia de rochas oferece uma oportunidade de desenvolvimento de metodologias para identificação de fases de baixo contraste e quantificação por processamento de imagem.

2. OBJETIVO

O objetivo desta pesquisa é desenvolver um método de processamento de imagens para auxiliar na localização e reconhecimento da grafita por meio da microscopia correlativa. O estudo visa superar os desafios de caracterização da grafita e oferecer uma alternativa à difração de raios X e método de Rietveld, integrando imagens de microscopia óptica e MEV com técnicas de processamento de imagens, apoiadas na quantificação por análise termogravimétrica. Além disso, busca-se potencialmente contribuir para a otimização das técnicas de caracterização mineralógica, fornecendo um método replicável que possa ser aplicado em diferentes contextos geológicos para aquisição de informações petrográficas.

3. METODOLOGIA

Uma amostra de grafita-filito da sequência metavulcanossedimentar Rio das Mortes, no Cinturão Mineiro, foi britada abaixo de 500 μm e classificada quanto à sua granulometria entre 38-500 μm . Alíquotas representativas foram selecionadas para a confecção de seções polidas em resina epóxi e para aquisição de DRX em um equipamento Bruker D8 Advance Eco com tubo de $\text{CuK}\alpha$. A quantificação mineral foi realizada utilizando o software Diffrac Topas 5.0, pelo método de Rietveld. Das seções polidas foram gerados mosaicos de imagens de microscopia óptica de luz refletida, obtidas em um microscópio ótico ZEISS Axio Imager M2M com objetiva de 10x e platina motorizada (Figura 1b), que foi ajustado para baixa iluminação e configurações favorecendo o material com maior refletância; e imagens de BSE, obtidas em um MEV ZEISS Sigma 300 VP a 15 kV (Figura 1a), com distância de trabalho de 8 mm. Além disso, foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) numa termobalança Netzsch STA 449 F1.

Material nas faixas granulométricas 500x425 μm , 425x300 μm e 300x212 μm foram analisadas duas vezes: inicialmente em atmosfera de nitrogênio, de 25 a 850 $^{\circ}\text{C}$ com rampa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}$, seguido de isoterma em 850 $^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos para desidratação de minerais hidratados; e após resfriamento, uma reanálise em ar (atmosfera oxidante) sob as mesmas condições para quantificação da massa de grafita transformada em dióxido de carbono, evitando sobreposição de eventos físico-químicos na mesma janela de temperatura.

O software FIJI foi utilizado para todo o processamento de imagens (SCHINDELIN, 2012). Após a aquisição dos mosaicos de BSE e ótica, realizou-se a correção de brilho e contraste das imagens óticas, seguida da aplicação de um filtro gaussiano (150 px) para remover a iluminação heterogênea da aquisição das imagens do mosaico ótico. Com as imagens ajustadas para condições de trabalho equivalentes, aplicou-se o filtro convolucional *Non Local Means Denoising* para aumentar a nitidez e reduzir o ruído em ambas as imagens, com parâmetros de 15 para σ (área de busca em px) e 1 para o coeficiente de suavização nas imagens de BSE, e σ de 5 nas imagens obtidas pela microscopia óptica. Em seguida, foi aplicado um filtro de borda *Find Edges* para definir os limites entre as partículas e a resina nos mosaicos.

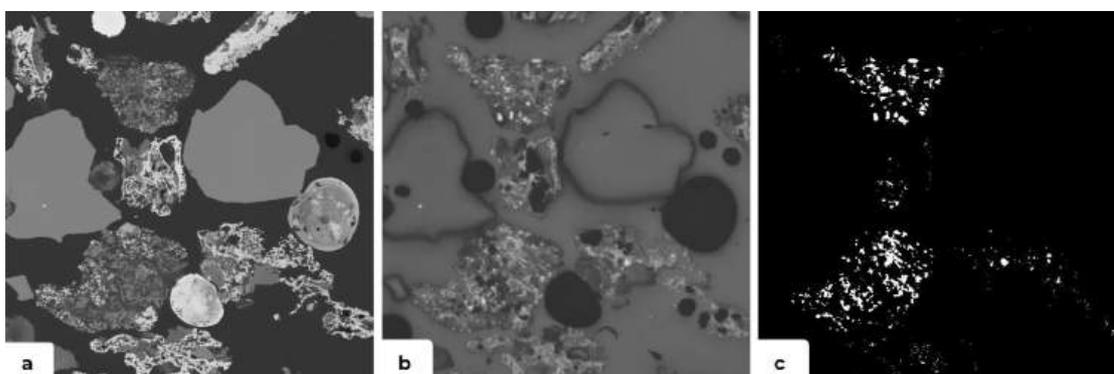


Figura 1: a) Imagem de BSE. b) Imagem de microscopia ótica. c) representação do comando lógico *AND*, localização da grafita.

O algoritmo SIFT (*Scale-Invariant Feature Transform*) foi utilizado para detectar características comuns nas imagens de bordas e definir pontos de interesse correspondentes. Os parâmetros foram os seguintes: *Initial Gaussian Blur* (1,00), que controla a suavização inicial a ser aplicada na imagem; *Image Size Range* (30-800), que define a faixa de tamanho dos pixels considerada para a correspondência de características; e *Maximal Error* (10px), que indica a tolerância máxima de erro em pixels. Após o mapeamento dos pontos pelo SIFT, eles foram projetados nos mosaicos originais para realizar o registro de imagens utilizando o algoritmo *BUnwarp*. Esse processo alinha as imagens e compensa distorções através de transformações elásticas, que podem ser causadas pelo uso de diferentes estilos de microscopia, utilizando a imagem BSE como referência.

Foram realizados três tipos de segmentação (thresholds, TH), mantendo o valor de 118 para as imagens óticas e utilizando os valores de 75, 112 e 120 para as imagens BSE, ajustados proporcionalmente aos níveis de cinza observados. As segmentações foram baseadas na alta refletância da grafita na microscopia de luz refletida e na sobreposição da grafita com a resina nas imagens BSE, onde ambas aparecem com baixo nível de cinza devido ao baixo coeficiente de retroespalhamento da grafita e da resina, ambas essencialmente compostas por carbono. A interseção das duas imagens, identificando áreas claras na óptica e escuras em BSE, permitiu a localização da grafita, utilizando o comando lógico *AND* para criar uma terceira imagem (Figura 1c). A análise da imagem resultante, quantificada em pixels, revelou a porcentagem dos grãos da amostra correspondente à grafita. Os resultados da quantificação através do processamento de imagens foram ponderados pela densidade, calculada pela densidade teórica dos minerais multiplicada pela quantificação por difração. Por fim, a Raiz do Erro Quadrático Médio (RMSE) foi utilizada para estimar o erro de cada método em relação ao TGA.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a segunda rodada do TGA, onde as amostras foram submetidas a uma atmosfera oxidante, ocorreu a perda de massa significativa entre 600 e 850°C. Essa perda indica a oxidação e perda de massa da grafita e confirma a presença de grafita na amostra (OLIVEIRA; NEUMANN, 2003) (Figura 2A).

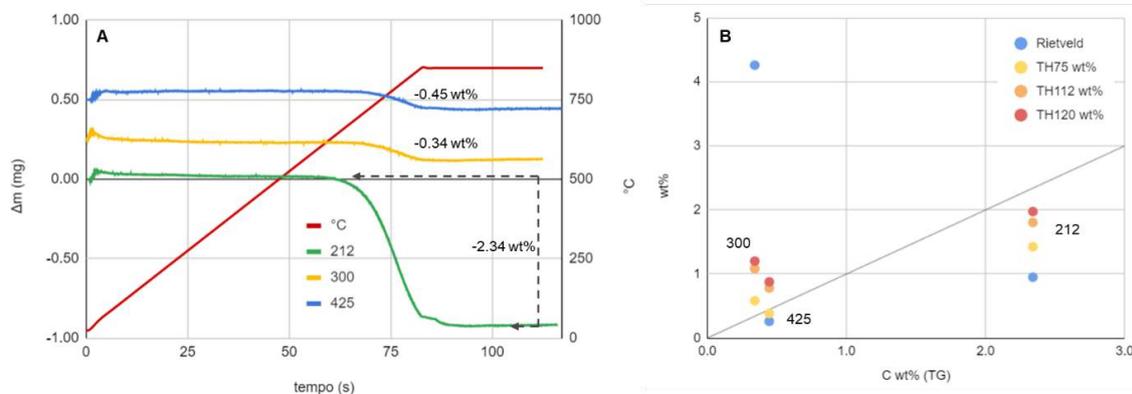


Figura 2: A) Análise Termogravimétrica em atmosfera oxidante, em vermelho a rampa de aquecimento. B) Resultado da quantificação da grafita pelo método de Rietveld e pelo método de processamento de imagem com microscopia correlativa.

A fração granulométrica de 500x425 μm apresenta uma perda de massa significativa de aproximadamente 0,4 wt% ao longo do experimento. A fração de 300 μm demonstra uma perda de massa de aproximadamente 0,34 wt%. Já a fração de 212 μm mostra uma perda de massa de aproximadamente 2,34 wt%. As diferenças nas perdas de massa entre as frações granulométricas indicam que a quantidade de grafita varia conforme o tamanho das partículas.

As análises de DRX/Rietveld em diferentes frações revelou uma composição mineralógica inconstante ao longo de sua granulometria, com algumas variações na concentração dos minerais, sendo a fração 425x300 μm aquela com maior teor de grafita (Figura 3).

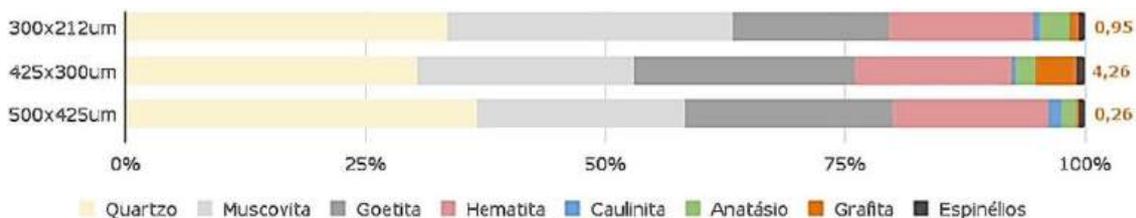


Figura 3: Gráfico da assembléia mineralógica da amostra.

A comparação entre os métodos adotados (Figura 2B) mostra que os métodos de processamento de imagens são inconstantes em relação ao método de Rietveld. Mas apresenta uma gradação relativa aos thresholds, essas variações destacam a influência dos parâmetros de processamento de imagens na quantificação da grafita, indicando a importância de selecionar os thresholds adequados para obter resultados precisos.

A discrepância entre os valores do TGA e do DRX/Rietveld pode ser atribuída a diversos fatores, como erro maior próximo ao limite de detecção por DRX/método de Rietveld (~0,5%), orientação preferencial da grafita e a sobreposição deste pico principal da grafita ao do quartzo nos difratogramas. Grafita também é um mineral com difícil preparação da amostra, pois tende a aderir às superfícies, inclusive de jarros do moinho. Embora o método de Rietveld tenha a vantagem de deconvoluir utilizando todas as reflexões, permitindo o refinamento mesmo com a sobreposição do pico principal da grafita à do quartzo, a orientação preferencial da grafita faz com que um pico específico fique muito ressaltado. Isso limita a eficácia do refinamento, tornando esse pico quase o único meio de refinar a grafita quando em quantidade reduzida.

Dessa forma, o quartzo, presente em alta quantidade na amostra, pode estar contribuindo para um refinamento impreciso dos dados de difração de raios X. A relação inversa entre a quantidade de quartzo e grafita — quanto maior a quantidade de quartzo quantificado na amostra, menor a quantificação de grafita (Figura 3) — reforça ainda mais essa observação.

Os resultados do processamento de imagens com diferentes thresholds mostraram variações significativas na quantificação de grafita. Com o threshold de 75, os valores foram 1,42%, 0,58% e 0,38% para granulometrias de 212 μm , 300 μm e 425 μm , respectivamente. Ao aumentar o threshold para 112, os valores subiram para 1,8%, 1,08% e 0,78%, e para o threshold de 120, foram 1,97%, 1,20% e 0,88%. O aumento dos thresholds ampliou a área contemplada, resultando em maior quantificação de grafita. Comparando os dados ponderados pelo peso específico com os resultados de TGA observou-se que o threshold de 75 se aproximou mais dos valores do TGA (Figura 2B).

Apesar da menor taxa de Raiz do Erro Quadrático Médio (RMSE) estar presente no processamento de imagens (47,2% para o threshold de 75, 133,5% para o de 112 e 156,1% para o de 120) em comparação com o método de Rietveld (664,4%), desafios significativos foram identificados, como a subquantificação devido à presença de bolhas e a dificuldade de segmentação causada pela heterogeneidade na iluminação, especialmente no threshold mais alto.

5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos utilizando diferentes thresholds evidenciam a importância do controle de parâmetros de aquisição de imagens, como iluminação da amostra e polimento da seção, para mitigar os desafios de segmentação e escalabilidade do método. O processamento foi muito eficaz na identificação e localização nas amostras analisadas. A quantificação ainda possui certa limitação se comparado aos resultados de TGA, no entanto, esta abordagem permite, em paralelo, a análise de características texturais como o tamanho médio dos grãos, morfologia das partículas e aspectos de liberação, informações que não são acessíveis através de DRX/método de Rietveld nem TGA. O potencial de identificação e quantificação de fases com baixo contraste em diferentes técnicas de microscopia, destaca a importância da microscopia correlativa como uma ferramenta valiosa na caracterização de materiais.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, aos meus orientadores pela mentoria e ao CETEM pelo suporte do projeto.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BEYSSAC, O. et al. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. *Journal of metamorphic Geology*, vol. 20, n. 9, p. 859-871, 2002.
- BUSECK, P.R; BEYSAC, O. From Organic Matter to Graphite: Graphitization. *Elements*, vol. 10, n. 6,p. 421-426, 2014.
- GOMES, O.D.F.M. Multimodal microscopy: automatic registration of images from optical microscopy and SEM using Fiji/ImageJ. *X Stermat*, p. 60-63, 2016.
- OLIVEIRA, C.H. de; NEUMANN, R. Caracterização de Amostra de Concentrado de Grafita. Rio de Janeiro: Coordenação de Análises Minerais – CETEM, 2003. 18 p.
- RIETVELD, Hugo M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Applied Crystallography*, vol. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.
- SCHINDELIN, Johannes et al. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nature methods*, vol. 9, n. 7, p. 676-682, 2012.

VALIDAÇÃO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL NAS MATRIZES PEIXE E SEDIMENTO

ANALYTICAL METHOD VALIDATION FOR TOTAL MERCURY IN FISH AND SEDIMENT MATRIXES DETERMINATION

Evellyn Juvêncio Conceição Ortega

Aluno de Graduação do 4º período de Bacharel em química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: 01/10/2023 a 31 agosto de 2024

@evellynjco@gmail.com

Zuleica Carmem Castilhos

Orientador, Bioquímica, D.Sc.

zcastilhos@cetem.gov.br

Lillian M. Domingos

Co-orientadora, Química Industrial, M.Sc.

ldomingos@cetem.gov.br

RESUMO

Esse trabalho é parte do esforço da equipe do Laboratório de Especiação em Mercúrio Ambiental (LEMA), no atendimento aos requisitos da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 (Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração) e tem por objetivo atender ao requisito 7.2.2 que diz respeito à validação de métodos, de forma a garantir que o laboratório forneça resultados confiáveis. A validação foi realizada seguindo as orientações do documento DOQ-CGCRE-008 INMETRO, onde foram validados os critérios: seletividade, linearidade, faixa de trabalho, limite de detecção, limite de quantificação e exatidão, onde estão incluídas tendência e repetitividade. O método analítico foi validado para a técnica de espectrometria de absorção atômica por decomposição térmica (AAS TD) para análise de mercúrio total em amostras ambientais e biológicas. Os resultados obtidos atenderam aos critérios e pode-se comprovar que o método analítico usado pelo laboratório é confiável. Estes resultados são de grande importância na meta de acreditação do LEMA.

ABSTRACT

This work is part of the effort of the Environmental Mercury Speciation Laboratory (LEMA) team, in meeting the requirements of ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 (General requirements for the competence of testing and calibration laboratories) and aims to meet requirement 7.2.2 regarding the validation of methods, in order to ensure that the laboratory provides reliable results. The validation was carried out following the guidelines of the document DOQ-CGCRE-008 INMETRO, where the following criteria were validated: selectivity, linearity, working range, detection limit, quantification limit and accuracy, which include trend and repeatability. The analytical method was validated for the technique of thermal decomposition atomic absorption spectrometry (AAS TD) for total mercury analysis in environmental and biological samples. The results that were obtained could meet the criteria and it can be proven that the analytical method used by the laboratory is reliable. These results are of great importance in the accreditation goal of LEMA.

1. INTRODUÇÃO

Validar um método analítico é confirmar experimentalmente sua validade para um uso específico, sendo um requisito fundamental em um sistema de gestão de um laboratório de análise química (OLIVARES, 2012; RAMOS, 2018). O Laboratório de Especiação em Mercúrio Ambiental (LEMA) analisa teores de mercúrio total em diferentes matrizes ambientais e biológicas e preza pela qualidade dos resultados analíticos. Para tanto, busca atender aos requisitos da ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017, como forma de implementar um sistema de gestão, garantindo que o laboratório ofereça máxima confiança em suas análises quantitativas de mercúrio.

2. OBJETIVO

O trabalho tem o objetivo de validar o método analítico usando a técnica para a técnica de espectrometria de absorção atômica por decomposição térmica (AAS TD) para análise de mercúrio total em amostras ambientais e biológicas, evidenciando a capacidade do laboratório em realizar resultados confiáveis.

3. METODOLOGIA

A metodologia utilizada para validar o método analítico de espectrometria de absorção atômica com decomposição térmica (AAS TD) no equipamento Lumex RA-915+ na determinação de mercúrio total foi baseada no documento INMETRO DOQ-CGCRE-008 Revisão 09 Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos (2020), fornecido pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) e se utilizou materiais de referência certificados (MRC's). Os critérios usados foram seletividade, linearidade, faixa de trabalho, limite de detecção, limite de quantificação e exatidão, no qual se incluem tendência e repetitividade. Os experimentos foram realizados a partir do protocolo de validação previamente elaborado.

3.1 Seletividade

Foram criadas duas curvas de calibração utilizando-se dois MRC's: NRPACS-2 (matriz sedimento), com concentração de mercúrio de 3,04 mg/kg e IAEA 436 (matriz peixe), com concentração de mercúrio de 4,19 mg/kg. Esse experimento busca demonstrar se há ou não efeito de matriz interferindo no método. Caso não tenha efeito de matriz, as curvas resultantes devem ter igual inclinação, o que foi testado utilizando o Teste T de Student.

3.2 Linearidade e Faixa de Trabalho

Para esse critério, deve-se demonstrar que quanto maior a massa de mercúrio maior será a área do sinal emitido pelo equipamento. Foi então realizada uma curva de calibração utilizando os MRC's IAEA 433 (matriz sedimento) com baixa concentração de mercúrio, de 0,168 mg/kg e NIST 2711 (matriz peixe) com alta concentração de mercúrio em relação a primeira, de 6,25 mg/kg. A homocedasticidade dos resultados obtidos foi testada estatisticamente pelo teste de Cochran.

3.3 Limite de Detecção

Foram utilizados os dados da curva de linearidade para calcular o valor da menor concentração de mercúrio que pode ser detectada na amostra.

3.4 Limite de Qualificação

Os dados da curva de linearidade foram utilizados para calcular o valor correspondente a menor concentração de mercúrio que pode ser quantificada com exatidão na amostra.

3.5 Tendência e Recuperação

Os materiais de referência certificados (BCR 0357, IAEA 452, IAEA 407, BCR 0357, IAEA 158) foram analisados em triplicatas e tem como objetivo testar a exatidão dos resultados por meio do cálculo de recuperação, ou seja, para saber se os valores estão dentro da faixa de aceitação estabelecida no DOQ-CGCRE 008.

3.6 Repetibilidade

As amostras de peixe LEMA 019 e LEMA 007 foram lidos pelo equipamento por 10 vezes com o objetivo de testar a precisão, ou seja, se os resultados lidos pelo equipamento são estatisticamente iguais.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Seletividade

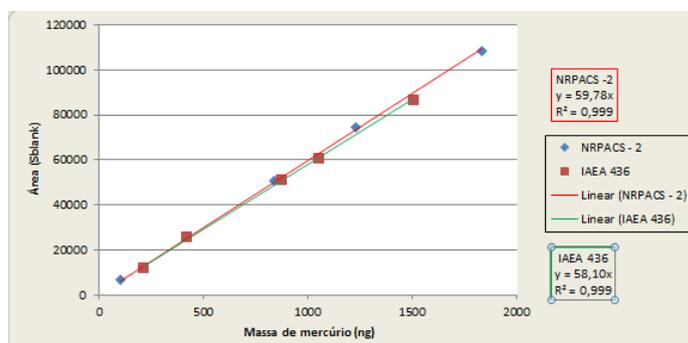


Figura 1: Gráfico de resultados das curvas compostas pelos MRC's NRPACS-2 e IAEA 436.

O coeficiente linear da curva é zero e os coeficientes angulares referentes aos materiais de referência certificados NRPACS-2 e IAEA 436 são, respectivamente, 58,19 e 59,78.

O Teste T de Student foi feito para comprovar estatisticamente que as curvas são iguais baseando se em duas hipóteses: hipótese 1 (diferença entre os pares = 0) e hipótese 2 (diferença entre os pares \neq 0) e teve como resultado 0,003, um valor abaixo do T tabelado que é 2,4, dessa maneira, comprovando a hipótese 1.

4.2 Linearidade e Faixa de Trabalho

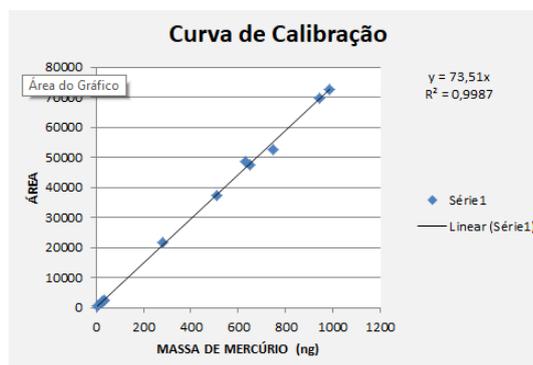


Figura 2: Gráfico de resultados das curvas compostas pelos MRC's IAEA 433 e NIST – 2711.

O gráfico comprova que quanto maior a massa de mercúrio, maior é a área do sinal emitido pelo equipamento.

Também foi realizado o teste de Cochran para verificar se a variância dos dados é constante, ou seja, se os dados são homocedásticos. Para isso foi feito o cálculo de C, baseando-se em duas

hipóteses: hipótese 1 (se C calculado $<$ C tabelado os dados são homocedásticos) e hipótese 2 (se C calculado $>$ C tabelado os dados são heterocedásticos). Ao final, verificou-se a veracidade da hipótese 1. Concluiu-se que, dentro da faixa apresentada no gráfico pode-se trabalhar com segurança, pois os dados são lineares e homocedásticos.

4.3 Limite de Detecção

Com os dados da curva de linearidade, foram feitos cálculos para descobrir qual a menor quantidade de mercúrio que pode ser detectada pelo equipamento e o resultado obtido foi 0,001 mg/kg.

$$LD = \frac{3,3 \times s}{b} \quad (1)$$

Onde, s é o desvio padrão do menor nível da curva analítica e b é a inclinação da curva analítica construída para avaliar a linearidade.

4.4 Limite de Quantificação

Com os dados da curva de linearidade, foram feitos cálculos para descobrir qual a menor quantidade de mercúrio que pode ser detectada e quantificada com exatidão pelo equipamento e o resultado obtido foi 0,002 mg/kg.

$$LQ = \frac{10 \times s}{b} \quad (2)$$

Onde, s é o desvio padrão do menor nível da curva analítica e b é a inclinação da curva analítica construída para avaliar a linearidade.

4.5 Tendência e Recuperação

De acordo com valores tabelados no DOQ-CGCRE 008 para os critérios de aceitação para recuperação, observou-se que a faixa de aceitação para recuperação dos valores lidos era de 80% a 110% e obteve-se os resultados mostrados na Tabela 1, todos dentro da faixa de aceitação.

Tabela 1: Resultados obtidos para recuperação de cada amostra.

Amostra	Recuperação
BCR 0357	105,27
IAEA 452	93,83
IAEA 452	92,67
BCR 0357	103,94
IAEA 452	92,67
IAEA 407	101,17
BCR 0357	97,07
IAEA 158	98,03

4.6 Repetibilidade

Com base em valores tabelados no DOQ-CGCRE 008 para os critérios de aceitação para repetibilidade, comparou-se o desvio padrão relativo com o valor máximo permitido e observou-se que os resultados estavam dentro da faixa de aceitação, sendo aproximadamente metade do valor máximo, demonstrando baixa dispersão dos dados.

Tabela 2: Resultados obtidos para repetibilidade de cada amostra de peixe.

Amostra	Desvio padrão relativo	Valor máximo para o desvio padrão relativo
LEMA 019	13,53	21
LEMA 007	3	7,3

5. CONCLUSÃO

A validação baseada nos critérios definidos pelo DOQ-CGCRE 008 do INMETRO tornou possível a análise experimental da segurança do método que é utilizado para as análises quantitativas de mercúrio total realizadas no Laboratório de Especificação de Mercúrio Ambiental (LEMA) e pode-se provar que o método é válido.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPQ pela bolsa de iniciação científica, a minha orientadora Zuleica Carmen Castilhos pela minha primeira oportunidade científica na jornada acadêmica e por todo aprendizado e carinho, a minha co-orientadora Lilian Maria Borges Domingos pela disponibilidade em me ajudar no trabalho, com toda compreensão e carinho, e por fim, a Jéssica Zickwolf Ramos por ter me ajudado ao longo de toda pesquisa.

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.

INMETRO DOQ-CGCRE-008 Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos. Revisão 09. 2020. RJ. Brasil.

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

RAMOS, J.Z., DOMINGOS, L.M.B., CASTILHOS, Z.C. Diretrizes básicas para avaliação da qualidade de resultados analíticos, Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018. (Série estudos e Documentos, 97).

ESTUDOS DE CONCENTRAÇÃO DE SULFETOS DE COBRE EM ESCALA BANCADA

BENCH-SCALE COPPER SULPHIDE CONCENTRATION STUDIES

Gabriel dos Santos da Silva

Aluno de Graduação de Engenharia Química, 6º período
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBITI/CETEM: agosto de 2023 a agosto de 2024
gabriel0401@eq.ufrj.br

Elves Matiolo

Orientador, Engenheiro de Minas, D.Sc.
ematiolo@cetem.gov.br

RESUMO

O cobre é um elemento importante economicamente devido às diversas áreas em que ele é utilizado como indústria civil, automobilísticas, energia, entre outros, o qual está presente em grande parte no mineral calcopirita (CuFeS_2). Esse trabalho teve como objetivo avaliar a o efeito da variação do pH e da dosagem do coletor amil xantato de potássio (PAX) na flotação de calcopirita em escala de bancada. Os resultados foram avaliados a partir da comparação dos teores de calcopirita obtidos na flotação feita em diferentes valores de pH com o coletor senkol 2 (DTF) e com base nos resultados, realizou-se o mesmo para o coletor PAX em dois pH em comum ao DTF. Foi verificado que o aumento de pH aumenta a seletividade entre os minerais pirita e calcopirita. Entretanto, o coletor PAX não demonstrou uma seletividade de minerais eficiente comparado ao coletor DTF.

Palavras-chave: cobre, calcopirita, flotação, coletor.

ABSTRACT

Copper is an economically important element due to the various areas that it is used such as civil industry, automotive, energy, among others, which is contained largely in chalcopyrite (CuFeS_2). The objective of this study was to evaluate the pH variation and the use of the potassium amyl xanthate collector (PAX) in the direct flotation of chalcopyrite on a bench scale. The study was carried out from the comparison of the chalcopyrite contents obtained in the flotation made at different pHs with the dithiophosphate collector (DTF) and based on the results, the same was performed for the PAX collector in two pHs in common with the DTF. It was verified that the increase in pH favors the selectivity of minerals, which the separation between chalcopyrite and pyrite is noticeable in the final concentrate. However, the PAX collector haven't shown an efficient mineral selectivity compared to the DTF collector.

Keywords: copper, chalcopyrite, flotation, collector.

1. INTRODUÇÃO

O cobre é um elemento não ferroso que apresenta uma escassez geoquímica na crosta terrestre, onde possui uma concentração de 50 ppm aproximadamente e além disso, pode ser encontrado em mais de 150 minerais (ROCIO et al,2012). A mineração do cobre ocorre principalmente nos estados de Pará e Goiás, onde são responsáveis por aproximadamente 85% da produção desse elemento. (FARIAS, 2003).

O minério de cobre pode apresentar duas condições geológicas, oxidado ou sulfetado. Na condição de oxidado, o minério apresenta um teor baixo de cobre (0,5-1,5%) e pode ser encontrado nas áreas mais externas da crosta terrestre, enquanto o sulfetado possui um teor elevado de cobre e é encontrado nas zonas mais internas, sendo a calcopirita (CuFeS_2) um dos principais minerais de cobre (ANDRADE et al., 2001). Aproximadamente 70% de reservas do cobre mundial têm como principal mineral a calcopirita (CuFeS_2) (BEVILAQUA, D. et al, 2024).

Uma das principais tecnologias para a concentração de minérios é a flotação, a qual baseia-se nas características superficiais que podem ser alteradas por meio de reagentes químicos como coletor, depressor, espumantes, entre outros. Na flotação de calcopirita, a adsorção do coletor na superfície desse mineral tem o objetivo de recobri-lo por completo e torná-lo hidrofóbico de modo a interagir com as bolhas, que faz com que sejam direcionados para a superfície da polpa a fim de que sejam removidos mecanicamente, enquanto os minerais de ganga (pirita e silicato) permanecem no fundo por serem hidrofílicos (LUZ et al., 2010).

Um dos desafios na flotação de calcopirita é flotação diferencial do mineral de ganga pirita (FeS_2) associado ao minério sulfetado (BICAK et al., 2007). Segundo Ekmekçi e Demirel (1997), a interação entre calcopirita e pirita pode ser explicada a partir de um modelo galvânico, onde ocorre a oxidação da calcopirita que conseqüentemente, pelas reações que sucedem, forma espécies hidrofóbicas como (Cu-S) que se aderem à superfície da pirita de tal forma que a ativa, habilitando-a interagir com as bolhas da flotação.

Um dos fatores que influencia a eficiência da separação de calcopirita e pirita é o pH da polpa. Nesse contexto, foi proposto a avaliação do efeito do pH e do tipo de coletor na flotação de calcopirita.

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem por objetivo avaliar o efeito da variação do pH e do tipo de coletor (PAX ou DTF) sobre a flotação seletiva entre pirita e calcopirita.

3. METODOLOGIA

A amostra utilizada é proveniente dos furos de sondagem de um depósito localizado no estado do Pará. Foi feita a caracterização física (distribuição granulométrica por peneiramento a úmido e determinação de densidade por picnometria a gás hélio), química (fluorescência de raios X) e mineralógica (DRX).

Os ensaios de flotação foram realizados em escala de bancada em uma célula mecânica da marca DENVER, modelo D12, equipada com inversor de frequência. Para a avaliação do efeito da variação do pH na flotação de calcopirita, realizou-se ensaios variando o pH de 10,5 a 12,3, em circuito aberto com etapa *rougher* e três etapas de limpeza (*cleaner*).

Previamente ao condicionamento, o pH foi ajustado para os valores de 10,5, 11,5, 12,0 ou 12,3 com o uso do modulador de pH hidróxido de cálcio (leite de cal). Após o ajuste, o condicionamento foi executado com a adição do coletor senkol 2 (DTF) ou amil xantato de potássio (PAX) durante 1 minuto e em seguida, o espumante metil-isobutil-carbinol (MIBC) foi adicionado e condicionado também por 1 minuto. Em todos os ensaios de flotação utilizou-se uma dosagem de coletor e espumante de 35 g/t e 20 g/t respectivamente. Na etapa de condicionamento a polpa foi ajustada a 50% de porcentagem de sólidos, enquanto na flotação,

dilui-se a polpa até a porcentagem de 35%. Após o ajuste da porcentagem de sólidos, o ar foi autoaspirado para a formação de bolhas em uma vazão de ar com faixa de 3,2 - 11,1 L/min. A duração da etapa *rougher* foi de 8 minutos, da *cleaner* 1 foi de 4 minutos, e tanto a *cleaner* 2 quanto a *cleaner* 3 tiveram duração de 2,5 minutos. Ao todo foram realizados 7 (sete) ensaios de flotação, onde os cinco primeiros ensaios foram realizados com o DTF como coletor, nos valores de pH 10,5, 11,5, 12,0 e 12,3, e os dois últimos testes foi utilizado o PAX como coletor em pH de 11,5 e 12,3. Ao final da flotação, os produtos (concentrado e rejeito) de cada teste foram filtrados, secos, pesados e enviados para a análise química.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A densidade da amostra medida por picnometria a gás hélio foi de 2,88 g/cm³. A distribuição granulométrica da amostra que alimentou os ensaios de flotação mostrou que 80% da amostra é passante 112 µm e 48% se encontra abaixo de 38 µm.

A Tabela 1 apresenta a composição química da amostra cabeça que foi realizada através do método FRX. A amostra apresentou um teor de 0,89% de Cu, 17,9% de Fe e 4,9% de S.

Tabela 1: Composição química da amostra alimentação da flotação.

Cu (%)	S (%)	Fe (%)	Al (%)	SiO ₂ (%)	Si (%)	K (%)
0,89	4,9	17,9	4,5	59,1	27,7	2,3

A Figura 1 apresenta o efeito do pH sobre o teor e a recuperação de Cu para os 7 ensaios de flotação realizados com uso dos coletores DTF e PAX. O teor de Cu variou de 8 a 24 % e recuperação metalúrgica de Cu de 59 a 81%. Observa-se um maior teor de Cu na faixa de pH entre 12 a 12,3 em uma média de 23,3%.

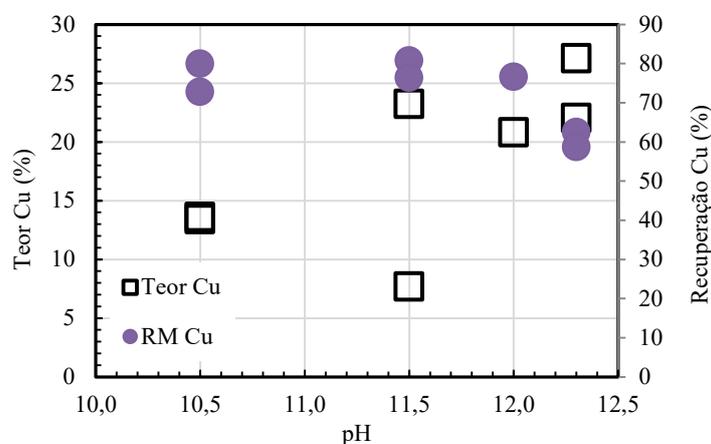


Figura 1: Gráfico relacionando o pH versus o teor e a recuperação de Cu.

Na Figura 2, o teor do mineral de ganga (pirita) encontra-se em 60% e o mineral de interesse (calcopirita) em 37% no pH 10,5. Enquanto no maior pH analisado (12,3), foi atingido o valor máximo de teor de calcopirita de aproximadamente 77% e de pirita, o menor valor comparado aos demais, de 4%.

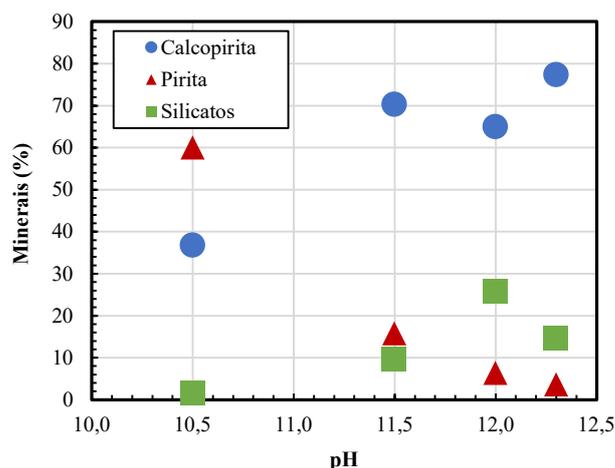


Figura 2: Gráfico relacionando o pH versus teor dos minerais calcopirita, pirita e silicatos na flotação em escala de bancada utilizando DTF como coletor. Configuração *rougher/cleaner* 1 a 3.

Na Figura 3, é possível observar que nos pH 11,5 e 12,3 foi obtido uma diferença considerável no teor de minerais em relação aos coletores DTF e PAX. No pH 11,5, pelo coletor DTF, o concentrado final apresentou um teor de 70,3% de calcopirita e 15,8% de pirita, enquanto que pelo coletor PAX, foi obtido teores de 20,9% e 75,1% de calcopirita e pirita respectivamente. Enquanto no pH 12,3, pelo DTF, foi adquirido um concentrado com teor de 77,3% de calcopirita e 3,7% de pirita, já pelo coletor PAX um teor de 82,8% de calcopirita e 7,4% de pirita. A respeito do silicato que é um mineral de ganga com uma menor presença nos concentrados no final, obteve-se um teor médio de 13%.

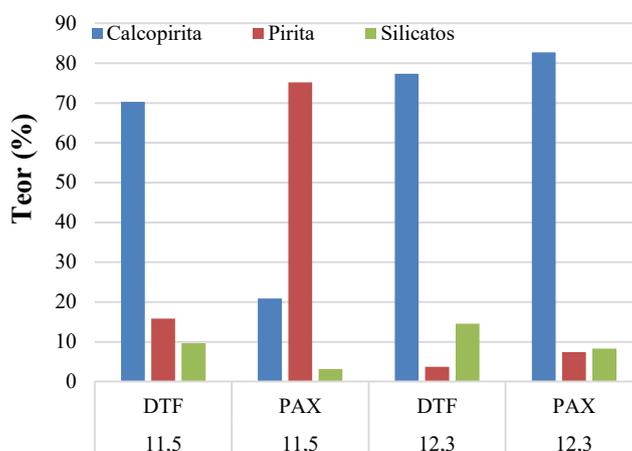


Figura 3: Gráfico de barras de pH e coletor de sulfetos versus teor dos minerais calcopirita, pirita e silicatos na flotação de sulfetos escala de bancada. Configuração *rougher/cleaner* 1 a 3.

5. CONCLUSÃO

Diante dos resultados, o teste com pH 11,5, apresentou os melhores resultados em relação à recuperação metalúrgica do cobre (81%), o qual obteve um concentrado final com teor de 23% de Cu e 5% de Si. Esse resultado ocorreu devido à presença de íons Ca^{2+} provenientes da dissociação do hidróxido de cálcio, que se aderem à superfície da pirita e consequentemente, diminui a sua interação com o meio hidrofóbico da flotação. Os resultados também mostraram que o aumento do pH da flotação com uso de DTF ou PAX aumenta a seletividade de calcopirita, já que como observado no ensaio no qual foi testado o maior pH (12,3), alcançou-se o maior teor de calcopirita (77,3%) e o menor teor de pirita (3,7%) com DTF como coletor. Entretanto, o coletor PAX não mostrou ser eficiente como o DTF, considerando que no pH 11,5,

o DTF já apresentou uma separação mineral efetiva (70,3% de calcopirita e 15,8% de pirita) ao contrário do PAX que nesse mesmo ponto, obteve um teor de mineral de ganga elevado no concentrado final (20,9% de calcopirita e 75,1% de pirita). Sendo assim, nesse estudo é possível observar que o pH é um parâmetro importante para a eficiência da flotação de calcopirita, porém pelo coletor PAX, a faixa de pH para que seja obtida uma seletividade melhor é mais restrita do que o DTF.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Elves Matiolo pelo apoio, ao CETEM/MCTI e seus servidores pela estrutura e suporte, e ao CNPq pela concessão da bolsa de Iniciação Científica (IC).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, M.L.A.; CUNHA, L.M.S. de; GANDRA, G.T. O cobre brasileiro em ascensão no cenário mundial. Banco Nacional de Desenvolvimento Social. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, nº 13, p. 65-94, mar. 2001.

Anuário Mineral Brasileiro: principais substâncias metálicas / Agência Nacional de Mineração; coordenação técnica de Karina Andrade Medeiros. – Brasília: ANM, 2023. 23 p.; il.

Bevilaqua, D. et al. (2024). Chalcopyrite Dissolution: Challenges. In: Panda, S., Mishra, S., Akcil, A., Van Hullebusch, E.D. (eds) *Biotechnological Innovations in the Mineral-Metal Industry*. Advances in Science, Technology & Innovation. Springer, Cham

Bicak, O., Ekmekci, Z., Bradshaw, D.J., Harris, P.J., 2007. Adsorption of guar gum and CMC on pyrite. *Miner. Eng.* 20 (10), 996-1002.

BULATOVIC, S.M. *Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice - Flotation of sulfide ores*, v. 2. Amsterdam: Elsevier Science & Technology Books. p.446. 2007

Ekmekçi, Z., Demirel, H., 1997. Effects of galvanic interaction on collectorless flotation behaviour of chalcopyrite and pyrite. *Int. J. Miner. Process.* 52 (1), 31-48.

FARIAS, J.O.G. Perfil de Mineração de Cobre. Ministério de Minas e Energia – MME. Agosto de 2009. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/arquivos/relatorio-ndeg23-perfil-da-mineracao-de-cobre.doc>>. Acesso em: 29 jun. 2024.

LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.A. *Tratamento de Minérios*. 5ª Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. 965 p

RAO, S.R. *Surface Chemistry of Froth Flotation*. New York: Plenum Press. 744 p.2004.

ROCIO, Marco Aurélio Ramalho; SILVA, Marcelo Machado; CARVALHO, Pedro Sergio Landim; CARDOSO, José Guilherme Da Rocha. *Perspectivas atuais da indústria de cobre no Brasil*. 36. ed. Rio de Janeiro: BNDES, 2012. p. 397-428

FLOTAÇÃO DE CALCOPIRITA UTILIZANDO CÉLULA MECÂNICA EM ESCALA CONTÍNUA SIMULANDO APLICAÇÃO DA JAMESON CELL

CHALCOPYRITE FLOTATION USING MECHANICAL CELL IN CONTINUOUS-SCALE SIMULATING JAMESON CELL APPLICATION

Gabriel Dutra de Oliveira

Aluno de Graduação da UFRJ, 10º período do curso de Química Industrial
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Estagiário de agosto de 2023 a agosto de 2024

Hudson Jean Bianquini Couto

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

RESUMO

Visando melhorar a eficiência na flotação diversas células de flotação do tipo reator-separador foram desenvolvidas, entre elas a *Jameson Cell*. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho do minério de cobre comparando o circuito com células mecânicas em com o circuito simulando a *Jameson Cell*. A amostra proveniente de um depósito localizado no Pará passou pelo processo de cominuição obtendo P_{80} em 106 μm seguindo para a etapa de concentração por flotação em célula mecânica. Ambas as etapas foram alimentadas com teores de 0,8% para o Cu, 3,3% de S e 29,4% de Si. No primeiro circuito avaliado, RG/CL/SCV/RCL foi obtido um concentrado *releaner* com 22% de teor de Cu, 35% de S, 3% de Si (principal contaminante) e recuperação metalúrgica global de Cu de 80%. Em relação a flotação de pirita, foram obtidos afundados com teor de S entre 0,18-0,20% e concentrado da ordem de 7% de S. Aplicando o circuito RG/3CL/2SCV, foi obtido teor de cobre no concentrado final de 30% e teor de Si da ordem de 2% para uma recuperação global de Cu de 81%. E na flotação de pirita, foram obtidos afundados com teor de S de 0,4% e concentrado da ordem de 33% de S. A utilização do circuito simulando a *Jameson Cell* (RG/3CL/2SCV) demonstrou melhorar o desempenho na flotação de calcopirita e pirita apresentando teor e recuperação superiores ao circuito convencional (RG/CL/SCV/RCL), como evidenciado pelo grau de enriquecimento encontrado na etapa *cleaner* demonstrando sua eficiência na etapa de limpeza da flotação de calcopirita.

Palavras-chave: flotação; calcopirita; pirita; pH; *Jameson Cell*.

ABSTRACT

Aiming to improve flotation efficiency, several reactor-separator flotation cells were developed, including the Jameson Cell. In this context, the objective of this work was to evaluate the performance of copper ore by comparing the circuit with mechanical cells and the circuit simulating the Jameson Cell. The sample from a deposit located in Pará went through the comminution process, obtaining P_{80} in 106 μm , followed by the concentration stage by flotation in a mechanical cell. Both stages were fed with levels of 0.8% for Cu, 3.3% for S and 29.4% for Si. In the first circuit evaluated, RG/CL/SCV/RCL, a releaner concentrate with 22% was obtained. Cu content, 35% S, 3% Si (main contaminant) and overall Cu metallurgical recovery of 80%. In relation to pyrite flotation, sinks with S content between 0.18-0.20% and concentrates of the order of 7% S were obtained. Applying the RG/3CL/2SCV circuit, copper content was obtained in the final concentrate of 30% and Si content of around 2% for an overall Cu recovery of 81%. And in pyrite flotation, sinks with a S content of 0.4% and concentrates of the order of 33% S were obtained. The use of the circuit simulating the Jameson Cell (RG/3CL/2SCV) demonstrated improved performance in the flotation of chalcopyrite and pyrite presenting higher content and recovery than the conventional circuit (RG/CL/SCV/RCL), as evidenced by the degree of enrichment found in the cleaner stage, demonstrating its efficiency in the cleaning stage of chalcopyrite flotation.

Keywords: flotation; chalcopyrite; pyrite; Ph; *Jameson Cell*.

1. INTRODUÇÃO

O projeto em desenvolvimento é um depósito de cobre localizado na Província Mineral de Carajás (PA), com investimento estimado de US\$ 310 M. Projetado para tratar 4 Mt de minério anualmente, o circuito de processo proposto envolve três estágios de britagem, moagem e flotação, envolvendo células mecânicas convencionais e *Jameson Cell*.

O principal mineral portador de cobre, neste depósito, é a calcopirita (CuFeS_2). A presença de pirita (FeS_2) associada ao mineral de interesse ocasiona a diminuição no desempenho da flotação, devido as interações galvânicas entre os dois minerais, formando espécies hidrofóbicas e ativando a superfície da pirita diminuindo a recuperação de calcopirita (CHEN; PENG, 2022;). Em razão das dificuldades na separação entre estes minerais, diversos métodos foram desenvolvidos visando deprimir a pirita na flotação de calcopirita, entre eles o aumento no pH da polpa (~11,5) usando hidróxido de cálcio e ditiofosfato como coletor de calcopirita (LEE; CHEN; PENG, 2022).

Visando aumentar a eficiência da coleta de partículas pelas bolhas de ar, na década de 90, foram desenvolvidas células de flotação do tipo reator-separador, como a *Jameson Cell*. Estudos apontaram que até 30% das partículas finas de uma planta foram recuperados usando este tipo de reator (BATTERSBY et al., 2011). A grande vantagem em relação as células mecânicas convencionais, está na alta eficiência na coleta de partículas no *downcomer*, na geração de grandes quantidades de bolhas finas (200-700 μm) e no elevado *holdup* presente nesse tipo de reator (HASSANZADEH et al., 2022), propiciando um melhor desempenho na flotação de finos.

O que restringe a aplicabilidade deste tipo de células é a possibilidade de reduzir a escala e realizar ensaios laboratoriais, uma vez que o dimensionamento em escala industrial se baseia nos dados laboratoriais fornecidos pelas células mecânicas. Tabosa et al. (2020) descreveram o procedimento para dimensionar em escala industrial a célula *Jameson* com base em testes de flotação em escala de bancada. De acordo com os autores, a célula *Jameson* pode ser modelada usando dados experimentais obtidos através de testes com três estágios da etapa *cleaner* em células mecânicas utilizando uma polpa diluída (~10% s (p/p)) (HASSANZADEH et al., 2022).

2. OBJETIVO

Avaliar o desempenho do minério de cobre sulfetado e de pirita, em termos de teor e recuperação de Cu e S, aplicando o circuito de processo proposto utilizando células mecânicas e, de forma comparativa, avaliar um novo circuito com intuito de simular a performance da máquina de flotação *Jameson Cell*.

3. METODOLOGIA

3.1 Preparo da Amostra

Foi recebido no CETEM cerca de 350 kg de amostra em forma de furos de sonda, divididas em 14 bombonas de 50L, provenientes do depósito localizado no PA. A amostra passou pelas etapas de britagem e moagem, e o produto gerado com P_{80} em 106 μm foi homogeneizado e alíquotas foram retiradas para caracterização física (granulometria por peneiramento), química (fluorescência de raios X) e para alimentar os ensaios de flotação. A remoagem durante a flotação foram realizados em moinho de pinos fabricados pela *Eriez*, usando como corpo moedor esferas de cerâmica.

3.2 Ensaios de Flotação em Escala Piloto

Os ensaios de flotação foram realizados em células mecânicas em escala contínua na Mini Planta Piloto (MPP). A MPP é composta por dois tanques pulmão (50L) com agitadores e bombas peristálticas de recirculação, doze células de flotação com volume útil de 1,3L operadas

em escala contínua, medidores de vazão e pH, agitadores, bombas controladoras de pH e bombas dosadoras de reagentes.

O primeiro circuito de flotação testado foi o definido em fases anteriores do projeto que inclui flotação *rougher* de Cu, remoagem do concentrado *rougher*, *cleaner*, *scavenger* do *cleaner*, *re-cleaner* e flotação de pirita. O segundo circuito avaliado foi definido com o objetivo de simular a aplicação da célula de flotação *Jameson Cell* que será aplicada na etapa *cleaner* em escala industrial, em escala MPP. Este é composto pela flotação *rougher* de Cu, remoagem do concentrado *rougher* (~25 µm), três etapas *cleaner*, duas etapas *scavenger* da *cleaner* e por fim a flotação de pirita. Na flotação de calcopirita foi utilizado o ditiofosfato como coletor (~35 g/t); o metil-isobutil-carbinol (MIBC) como espumante (~20 g/t) e soluções de hidróxido de cálcio (leite de cal) como regulador de pH para o valor de 11,5. Na flotação de pirita Amil Xantato de Potássio (PAX) como coletor (~ 55 g/t); 20 g/t de MIBC e H₂SO₄ para o ajuste de pH em 7.

Foram realizados 21 testes de flotação na MPP, sendo 4 testes com circuito RG/CL/SCV /RCL e 17 realizados com circuito RG/3CL/2SCV simulando a utilização da célula Jameson. Na etapa *rougher* foi usado rotação de 1155 (rpm), com velocidade superficial de ar (Jar) de 0,3 cm/s e tempo de residência de 18 e 21 minutos. Nas etapas *scavenger* 1 e 2 a rotação foi de 926 rpm, com Jar entre 0,1 - 0,2 cm/s e tempo de residência de 4-7 e 16 minutos. As *cleaner* 1,2 e 3 tiveram rotação de 848 rpm, com Jar de 0,1 - 0,2 cm/s. Por fim, na flotação de pirita os parâmetros definidos foram 913 rpm de rotação, 0,2 cm/s de Jar e tempo de residência de 8 e 15 minutos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1a representa o gráfico da recuperação *versus* o teor de Cobre no concentrado *cleaner*. Ambos os circuitos foram alimentados com teores de 0,8% para o Cu, 3,3% de S (enxofre) e 29,4% de Si. O circuito definido em etapas anteriores do projeto (RG/CL/SCV/RCL) apresentou teores de 22% e recuperações variando de 76% a 83%. Ao analisar a granulometria antes e após a remoagem do concentrado *rougher* foi possível verificar que tal remoagem não apresentou efeitos relevantes na granulometria, pois a alimentação do moinho analisou P₈₀ em 28 µm e o produto P₈₀ em 25 µm. Os testes com o circuito simulando a célula *Jameson* (RG/3CL/2SCV) apresentaram teores entre 17% e 28% com recuperações que variam de 65% a 86%.

A Figura 1b apresenta o gráfico de teor *versus* recuperação na flotação de pirita, que foi alimentada com os rejeitos da etapa *rougher* e *scavenger*, apresentando teor de 0,15% de Cu, 2,1-3,3% de S e 30% de Si. A etapa 1 apresentou teor de enxofre de 6,7-8,1% com recuperações na faixa de 60%. O circuito simulando a *Jameson* apresentou teor de enxofre entre 29% e 38% com recuperações de 46-90%, assim a segunda etapa apresentou um desempenho superior na flotação de pirita.

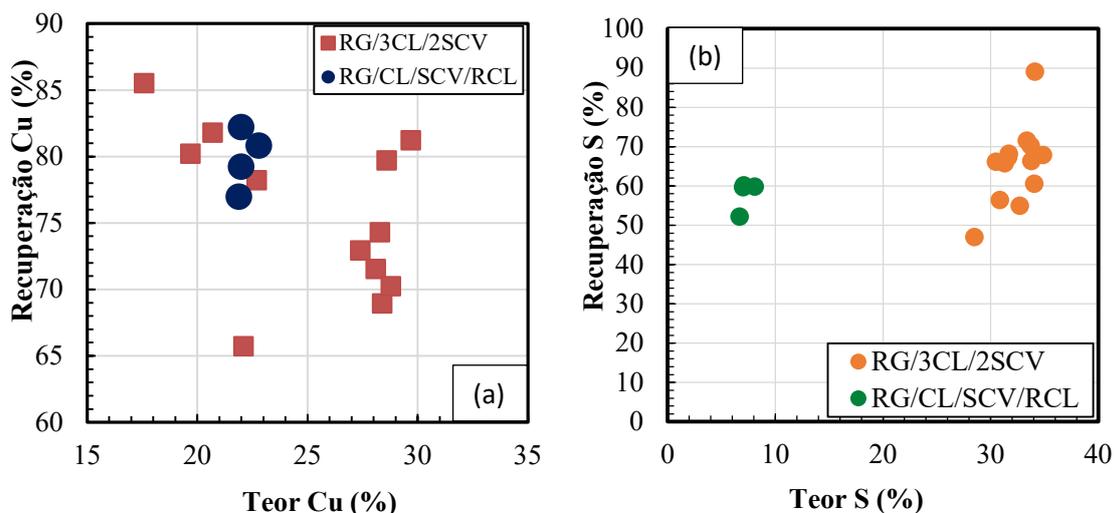


Figura 1: (a) Teor versus recuperação de Cobre e (b) Teor S versus recuperação de enxofre.

A Figura 2 ilustra o comparativo dos teores de Cu nos dois circuitos avaliados, nas etapas de concentração dos testes que apresentaram o melhor desempenho metalúrgico. A partir de um teor de Cu na alimentação de 0,8%, foi obtido 4% de teor de Cu, na etapa *rougher* para ambos os circuitos sendo esse o maior grau de enriquecimento com 5 vezes. Aplicando o circuito RG/3CL/2SCV, o concentrado *rougher* enriqueceu cerca de 2,4 vezes nas etapas *cleaner* atingindo o teor de 29,7%. Já aplicando o circuito RG/CL/SCV/RCL o grau de enriquecimento foi de 1,1 vezes na etapa *re-cleaner* em relação ao concentrado *cleaner* 1. O grau de enriquecimento dos concentrados *scavenger* 1 e 2 foram de 1,1 e 2,8 vezes em relação ao rejeito das três etapas *cleaner*.

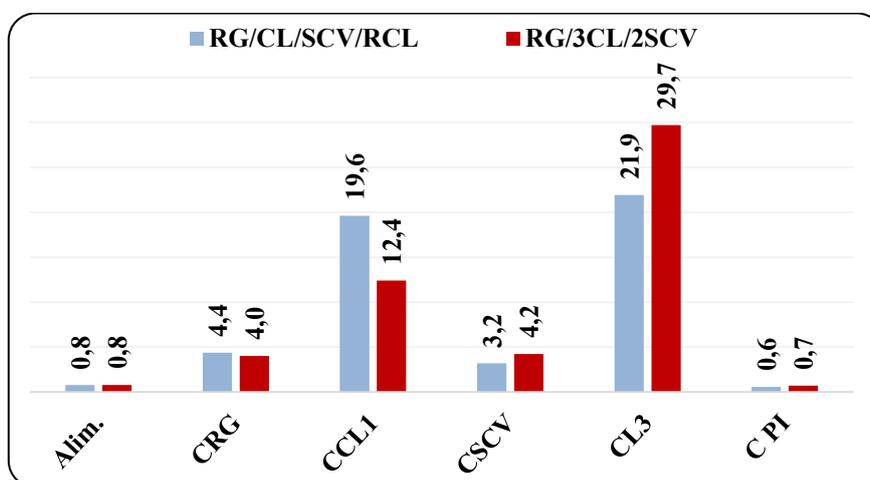


Figura 2: Grau de enriquecimento de Cobre por etapa

Na primeira etapa do estudo foi avaliado o desempenho metalúrgico do minério de cobre sulfetado e de pirita aplicando o circuito RG/CL/SCV/RCL, que foi proposto em estudos de flotação anteriores em escala bancada, reproduzido em escala contínua na mini planta piloto (MPP), utilizando células mecânicas. Como consequência, foi obtido um concentrado *re-cleaner* com 22% de teor de Cu, 35% de S, 3% de Si (principal contaminante) e recuperação metalúrgica global de Cu de 80%. Dos 20% do Cu perdido no circuito de flotação de cobre, 16% se reportam para o concentrado de pirita. Em relação a flotação de pirita, foram obtidos afundados com teor de enxofre entre 0,18-0,20% e concentrado da ordem de 7% de S.

A segunda etapa consistiu no desenvolvimento do circuito RG/3CL/2SCV, também em escala MPP utilizando células mecânicas, aplicando o procedimento proposto por Tabosa et al. (2020). O melhor teste obteve teor de cobre no concentrado final de 30% e teor de Si da ordem de 2% para uma recuperação global de Cu de 81%. Dos 19% do Cu perdido no circuito de flotação de cobre, 3% são no rejeito *rougher* e 16% do rejeito *scavenger 2*. Em relação a flotação de pirita, foram obtidos afundados com teor de enxofre de 0,4% e concentrado da ordem de 33% de S. A recuperação metalúrgica de Cu em torno de 81%, abaixo do esperado que seria em torno de 92%, pode ser explicada pelo baixo tempo de residência na etapa *scavenger 2* de 4 min, valor abaixo do planejado que foi de 14 min.

Os resultados encontrados demonstram que o circuito RG/3CL/2SCV, simulando a aplicação da *Jameson Cell* apresentou melhor desempenho na flotação de cobre apresentando tanto teor quanto recuperação maior que o encontrado no circuito RG/CL/SCV/RCL, corroborando o estudo de Moore (2021), no qual a utilização da *Jameson Cell* no tratamento de 900t/h de cobre apresentou uma melhora de 4% no teor quando comparado a célula convencional.

5. CONCLUSÃO

Os resultados de processo indicam que é possível produzir concentrados de calcopirita com as especificações químicas que atendam para a alimentação dos *smelters*. Também foi observado que o concentrado de pirita gerado pode atender as especificações para produção de ácido sulfúrico assim como o teor de S na fração afundada dessa flotação pode atingir valores abaixo de 0,3-0,4%. A utilização de 3 etapas *cleaner a 10%_s* simulando a *Jameson Cell* demonstrou ser eficiente ao produzir concentrados de calcopirita com teor de 30% e recuperação de 81%.

6. AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao meu orientador e a toda equipe que auxiliou durante o trabalho, ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pelo apoio e infraestrutura e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CHENG, X.; IWASAKI, I. Pulp Potential and Its Implications to Sulfide Flotation. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 11, n. 4, p. 187-210, 1 dez. 1992.

HASSANZADEH, A. et al. Technological assessments on recent developments in fine and coarse particle flotation systems. *Minerals Engineering*, vol. 180, p. 107509, 1 abr. 2022.

LEE, R.L.J.; CHEN, X.; PENG, Y. Flotation performance of chalcopyrite in the presence of an elevated pyrite proportion. *Minerals Engineering*, vol. 177, 1 fev. 2022.

LEE, R.L.J.; PENG, Y. Evaluate the Depression of High-Concentration Pyrite in Copper Flotation by High-Chromium Grinding Media. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2023.

Moore, P., 2021. Flotation factor, *International Mining*.

TABOSA, E. et al. Modeling pneumatic flotation cells for circuit design and optimization. In: 2020, Cape Town, South Africa. XXX International mineral Processing Congress (IMPC). Cape Town, South Africa: [s. n.], 2020. p. 3081-3091.

SACOS BIODEGRADÁVEIS CONTENDO PLA E RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS FIXADORES DE MUDAS COMO CORRETIVOS DE PH

BIODEGRADABLE BAGS CONTAINING PLA AND ORNAMENTAL ROCK RESIDUES SEEDLING FIXERS AS PH CORRECTIVES

Gabriel Terra Ramos de Oliveira

Aluno de Graduação de Engenharia Química, 7º período, UERJ
Período PIBIC CETEM: Setembro de 2023 à julho de 2024
gabrielterraro@hotmail.com

Marceli do Nascimento da Conceição

Orientadora, Bacharel em Química, D.Sc.
mconceicao@cetem.gov.br

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

Co-orientador, Eng. Químico, D.Sc.
rcarlos@cetem.gov.br

RESUMO

Na lavra e no beneficiamento de rochas ornamentais, mais de 80% do material extraído e beneficiado é considerado resíduo. Em especial, mármore e calcários podem ser aproveitados como corretivo de pH de solos devido a ação dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} . O PLA vem mostrando grande potencial para a produção de sacos que podem ser usados no transporte de mudas, pois é um biopolímero amplamente utilizado na produção de plásticos mais sustentáveis, os quais em condições adequadas se degradam muito mais rápido do que os plásticos comuns, que são feitos com derivados do petróleo. Neste contexto, a pesquisa tem como objetivo o aproveitamento dos resíduos do beneficiamento do Calcário do Cariri como carga na matriz do PLA para geração de sacos fixadores de mudas biodegradáveis como corretivos de pH de solos agrícolas. Foram preparados compósitos variando de 0 a 10% em massa do resíduo mineral. Concluiu-se que a fase cristalina da matriz polimérica não foi afetada pelo resíduo de modo que o mesmo não atuou como agente nucleante, sendo a composição com 8% de resíduo mineral com maior módulo elástico quando submetido à tensão de flexão.

Palavras-chave: biopolímero; corretivo de pH do solo; resíduo de rocha ornamental.

ABSTRACT

In the quarrying and processing of ornamental rocks, more than 80% of the extracted material is considered waste, which can be utilized as a natural nutrient to improve soil quality in regions where the soil is not very conducive to cultivation. PLA has shown great potential for producing bags that can be used in the transportation of seedlings because it is a biopolymer widely used in the production of more sustainable plastics. Under appropriate conditions, these plastics degrade much faster than conventional plastics, which are made from petroleum derivatives. In this context, the research aims to utilize the waste from the processing of ornamental Cariri limestone as a filler in the PLA matrix to generate biodegradable seedling bags that can also act as pH correctives for agricultural soils. Composites were prepared with varying amounts of mineral waste, from 0 to 10% by mass. It was concluded that the crystalline phase of the polymer matrix was not affected by the waste, indicating that the waste did not act as a nucleating agent. The composition with 8% mineral waste exhibited the highest elastic modulus when subjected to flexural stress.

Keywords: biopolymer; soil pH corrective; ornamental rock waste.

1. INTRODUÇÃO

Por conta dos fatores geológicos, como a lixiviação que ocorre naturalmente por conta de altos índices de precipitação, o solo brasileiro apresenta um pH ácido. É importante que o solo seja corrigido para que haja melhor desenvolvimento agrícola. Tal correção se chama calagem, que consiste na incorporação de cálcio e magnésio no solo para que ocorra o aumento do pH, tornando-o ideal para o cultivo (BARROS E RIBEIRO, 2021).

O Brasil é rico em recursos naturais minerais por conta de sua grande variedade geológica ao longo de todo o território, destacando-se como um dos principais no mercado mundial de exportações minerais (LOUREIRO et al., 2009). No nordeste do Brasil, extrai-se um calcário conhecido comercialmente como “Calcário do Cariri”, devido à localidade de extração. É uma rocha conhecida pela sua beleza natural e diversidade de fósseis, comumente utilizada pela arquitetura na região em pisos, paredes e decoração (RIBEIRO et al. 2007). Entretanto, desde a lavra ao beneficiamento, mais de 80% do material é considerado resíduo, que pode ser utilizado como corretivo de pH para melhorar a qualidade do solo uma vez que apresenta altos teores de cálcio na forma de carbonato, ultrapassando 90%.

O polímero láctico (PLA), é um biopolímero amplamente utilizado para produção de plásticos mais sustentáveis (MOTHÉ et al., 2014), que se degradam muito mais rápido do que os plásticos comuns tal polímero poderia ser aplicado como saco de sustentação de mudas devido a sua fácil degradação, em substituição aos sacos fixadores que hoje representam um problema para os agricultores, pois uma quantidade substancial de sacos de polietileno de baixa densidade - PEBD que não são biodegradáveis são usados na fixação das mudas e após a fixação das mudas são descartados e muitas das vezes queimados nas fazendas (Figura 1).

Segundo o Serviço Nacional de Aprendizagem Rural (2017) há cerca de 5 mil mudas de determinada planta, por hectares e, como grandes fazendas apresentam mais de 100 hectares, há uma geração constante em média de 50 mil sacos de mudas não biodegradáveis a cada 6 meses.



Figura 1 A: Fixação de mudas em sacos convencionais. **Figura 1B:** sacos vazios pós consumo.

2. OBJETIVO

Baseado nos fatos relatados, o objetivo do trabalho é gerar sacos biodegradáveis fixadores de mudas constituídos de PLA e resíduos do beneficiamento do Calcário Cariri como corretivos de pH de solos agrícolas.

3. METODOLOGIA

3.1 Materiais Utilizados

O polímero utilizado foi o PLA4043 da *Nature Works*. O resíduo utilizado foi oriundo do beneficiamento do Calcário Cariri (<30 μ m), constituído por de 51,3% de CaO, 3,0% de MgO, 1,1% de Fe₂O₃ e 44,6% de PPC segundo ao FRX e majoritariamente por calcita segundo a DRX.

3.2 Processamento

Para a preparação do compósito, o PLA foi seco na estufa a 60 °C por 12 horas. Foram preparadas cinco composições do PLA com o resíduo, sendo eles: 100/0; 98/2; 95/5; 92/8; 90/10 (% PLA/resíduo), denominados PLA00, PLA02, PLA05, PLA08 e PLA10, respectivamente. O processamento dos compósitos foi realizado no equipamento *Haake Rheomix OS* com 6 perfis de zonas de temperatura variando de 160 a 210 °C. Os compósitos processados foram prensados em prensa quente a 210 °C primeiramente por 1 minutos a 1 ton e depois por 10 minutos a 6 ton, e prensa fria a temperatura ambiente para formação das placas.

3.3 Caracterização do Material

3.3.1 Caracterização dos compósitos

Os compósitos foram avaliados por difração de Raios-X no equipamento *Bruker-AXS D4 Endeavor*, 4 a 80° (2 θ), por Termogravimetria (TGA) no equipamento *Netzsch STA 409 PC/PG*, com aquecimento de 10°C.min⁻¹, em atmosfera inerte, entre 0 até 600°C. As curvas de Calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas no equipamento *Instrument DSC Q100*, de 0 a 200 °C a segunda curva de aquecimento e 10°C.min⁻¹ e isoterma de 2 minutos. As imagens por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no equipamento da *FEI Quanta 400* com *EDS Bruker Nano Quantax 800*. Foram ensaios de flexão em 3 pontos na *EMIC* com célula de carga de 100 kgf e velocidade de carregamento de 2 mm.min⁻¹ e o ensaio de tração 1 mm.min⁻¹. Por fim, o ensaio de viscosidade em função da taxa de cisalhamento foi realizado no equipamento da *Anton Paar* a 210°C com frequência de 1Hz.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 2A pode ser observado o DRX do calcário Cariri e na figura 2B dos compósitos, respectivamente. Foram determinados os picos da calcita nas amostras compósitas. A medida que houve o incremento mássico do resíduo mineral, houve redução da intensidade do pico relativo ao PLA. A matriz polimérica apresenta um halo amorfo em aproximadamente 15° e sem surgimento de novos picos, indicando que a partícula não atuou como agente nucleante.

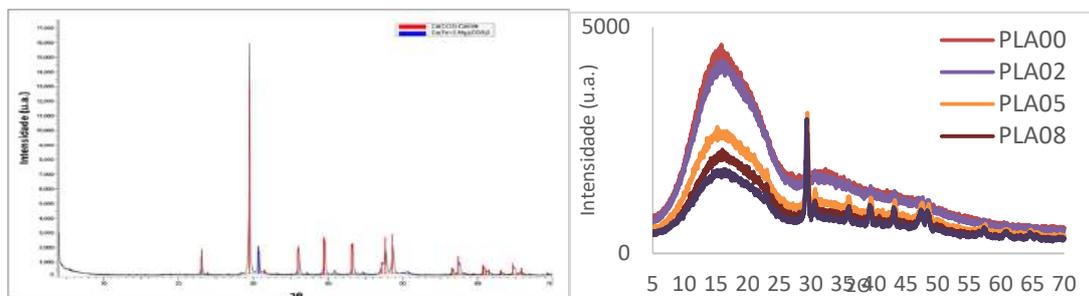


Figura 2A: DRX do Calcário do Cariri.

Figura 2B: DRX das amostras compósitas (B).

Os resultados de ensaio mecânico por meio de tensão de tração podem ser observados na Tabela 1 onde a deformação máxima (Def_{max}), a força máxima (F_{max}) e o módulo elástico (E) foram medidos. As deformações máximas das amostras permaneceram dentro da média estatística até a amostra com 8% de resíduo, já a amostra com 10% de resíduo apresentou ligeiro aumento da plasticidade. Em relação a força máxima a amostra com 5% de resíduo apresentou o maior valor, indicando maior resistência a tensão aplicada. Em relação ao módulo elástico, as amostras com 2% e 5% de resíduo foram as que apresentaram os maiores valores. Na tabela 2, estão apresentadas as análises de flexão de três pontos. A F_{max} , Def_{max} , deformação de flexão (ϵ_f) e o módulo elástico de flexão (E_b) foram medidos. De modo geral, as amostras permaneceram dentro da média estatística, indicando que a partícula não influenciou significativamente a matriz polimérica quando submetido sobre tensão de flexão.

Tabela 1: Resultados mecânicos pelo ensaio de tração.

	Deformação Máxima (mm)	Força Máxima (N)	E (N/mm)
PLA00	2,70 ± 0,33	182,74 ± 28,35	107,08 ± 11,95
PLA02	2,75 ± 0,15	189,42 ± 12,21	122,28 ± 6,03
PLA05	2,77 ± 0,20	213,51 ± 19,08	121,71 ± 12,25
PLA08	2,68 ± 0,32	157,03 ± 11,11	95,36 ± 20,75
PLA10	3,21 ± 0,45	161,46 ± 43,95	72,11 ± 23,30

Tabela 2: Resultados mecânicos pelo ensaio de flexão.

Amostra	F.Máx (N)	Def. Máx (mm)	ϵ_f (mm/mm)	E_b (MPa)
PLA00	82,23 ± 11,57	5,89 ± 1,50	0,067 ± 0,014	3203 ± 301
PLA02	72,75 ± 5,25	6,69 ± 1,18	0,070 ± 0,016	3870 ± 516
PLA05	74,93 ± 9,51	5,56 ± 1,57	0,057 ± 0,016	4183 ± 568
PLA08	85,47 ± 22,97	6,47 ± 0,27	0,066 ± 0,007	4847 ± 456
PLA10	78,67 ± 5,93	3,83 ± 0,42	0,043 ± 0,005	3793 ± 327

Na Figura 3 verifica-se a análise reológica indicando que a inclusão do resíduo mineral reduziu a viscosidade em todas as composições, indicando que a partícula atuou como um plastificante no fluxo do material fundido.

A curva de DSC do segundo aquecimento das amostras pode ser observada na Figura 4 de modo que os valores da temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização (T_c) e de fusão (T_f), foram medidos e apresentados na Tabela 3. As temperaturas T_g , T_c e T_f permaneceram sem variação significativa indicando um comportamento térmico predominante da matriz polimérica. Não houve alteração significativa no pico de cristalização e fusão das amostras, indicando que as partículas não influenciaram na cristalinidade das amostras e então não atuaram como agentes nucleantes.

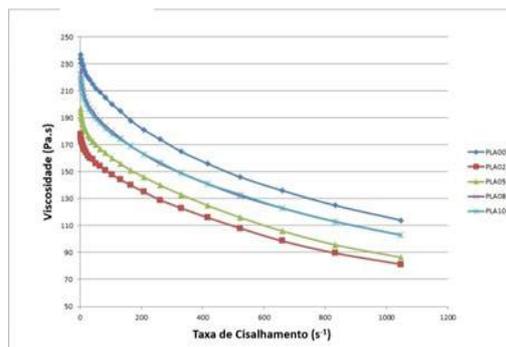


Figura 3: Viscosidade x taxa de cisalhamento.

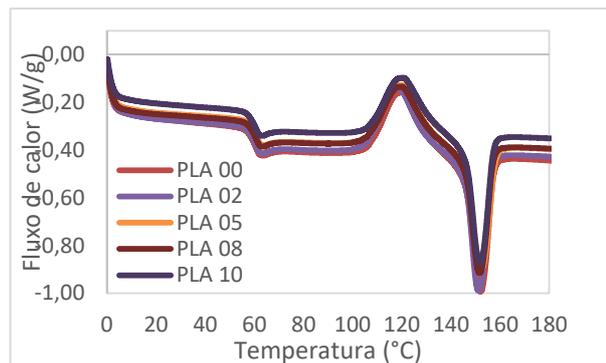
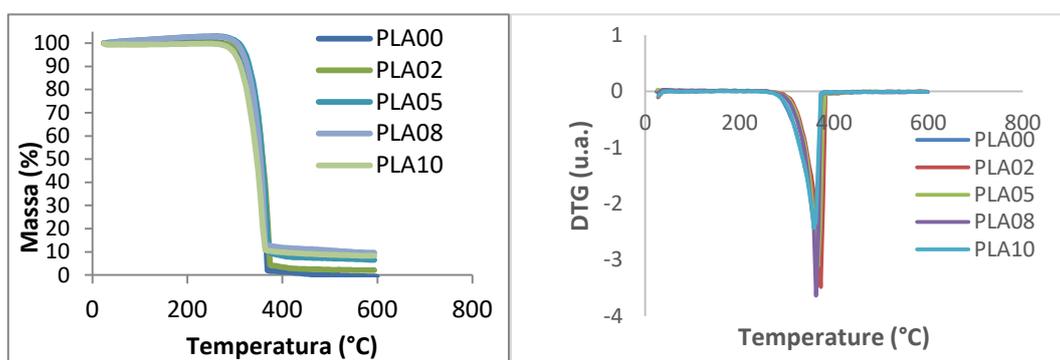


Figura 4: Curva de DSC do segundo aquecimento das amostras PLA00-PLA10.

Tabela 3: Transições térmicas do DSC e TGA.

Amostra	DSC		
	T_g (°C)	T_c (°C)	T_f (°C)
PLA00	56,33	120,00	151,95
PLA02	56,92	118,82	151,34
PLA05	56,39	119,84	152,39
PLA08	56,94	121,09	151,70
PLA10	56,51	120,06	151,80

Nas Figura 5 A e B estão apresentados, respectivamente, os resultados de TG e a derivada da TG onde se verifica que o início máximo da degradação das amostras ficou na ordem de 300-360°C sem variações significativas da partícula na matriz polimérica.



Figuras 5 A: Curva de TGA.

Figura 5B: Curva de DTG.

5. CONCLUSÃO

Foi possível produzir compósito de PLA com resíduo calcário em diferentes composições de modo o mesmo atuou como plastificante melhorando a processabilidade do fundido. A fase cristalina da matriz polimérica não foi afetada pelo resíduo de modo que o mesmo não atuou como agente nucleante. A composição com 8% de resíduo mineral apresentou maior módulo elástico quando submetido à tensão de flexão.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa, ao CETEM, INT e UERJ pela infraestrutura.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARROS, M.B.E.; RIBEIRO, R.C.C. (2021). Fertilização e correção de solos utilizando resíduos de rochas ornamentais: estado da arte. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, Série Tecnologia Ambiental, 116. 98p.

MOTHÉ, C.G.; AZEVEDO, D.T. e FRANKLIN, V.M. (2014). Avaliação térmica e mecânica da degradação de materiais poliméricos na proteção ao meio ambiente, Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros - Foz do Iguaçu, PR - Outubro/2009.

RIBEIRO, R.C.C. et al. (2007). Utilização do calcário do Cariri cearense como agregado mineral em pavimentação asfáltica. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 34p.

LOUREIRO, F.E.L.; MELAMED, R.G. e FIGUEIREDO NETO, J. (2009). Fertilizantes agroindústria e sustentabilidade. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 645p.

QUANTIFICAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE COAGULANTE EM ÁGUA DE REÚSO

QUANTIFICATION OF COAGULANT CONCENTRATIONS IN REUSE WATER

Gabrielle Leal da Silva Rosa

Aluna de Graduação de Engenharia Química, 2º período
Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Período PIBIC: janeiro de 2024 a agosto de 2024
gabriellelealdasilvarosa@gmail.com

Leonardo da Costa Bastos

Coorientador, Químico, D.Sc.
lbastos@cetem.gov.br

RESUMO

A água reciclada proveniente das bacias de rejeitos, dos espessadores, das operações de filtração empregadas nas usinas de concentração pode reduzir de forma significativa a necessidade de água nova ou a adição de reagentes nos processos de flotação. Neste trabalho foi realizada a determinação colorimétrica da concentração de coagulante em água de processo visando reduzir o consumo de água nova na flotação. As análises feitas com diferentes concentrações de coagulante, após a reação com o dicromato de potássio, foram examinadas a partir de um espectrofotômetro de absorção molecular UV/VIS e a partir do método dos mínimos quadrados construiu-se uma curva de linearidade para os resultados obtidos. Os coeficientes de determinação (R^2) para as 6 análises observadas foram de 0,9994, 0,9997, 0,9995, 0,9990, 0,9998, 0,9923 respectivamente. Esses valores indicam uma alta linearidade nos dados, garantindo a precisão e confiabilidade das medições realizadas. O estudo demonstrou que a utilização de água reciclada pode não apenas reduzir o consumo de recursos hídricos, mas também oferecer benefícios significativos em termos de eficiência e sustentabilidade nos processos industriais de flotação.

Palavras chave: água reciclada; coagulante; flotação.

ABSTRACT

Recycled water from tailings ponds, thickeners, and filtration operations used in concentration plants can significantly reduce the need for fresh water or the addition of reagents in flotation processes. This study conducted colorimetric determination of coagulant concentration in process water to minimize fresh water consumption in flotation. Analyses were performed with varying coagulant concentrations, following reaction with potassium dichromate, using a UV/VIS molecular absorption spectrophotometer. A linearity curve was constructed using least squares method for the obtained results. The coefficients of determination (R^2) for the 6 analyses were 0,9994, 0,9997, 0,9995, 0,9990, 0,9998, 0,9923 respectively, indicating high data linearity, ensuring measurement precision and reliability. The study demonstrated that recycled water use can not only decrease water resource consumption but also provide significant benefits in terms of efficiency and sustainability in industrial flotation processes.

Keywords: coagulant; flotation; recycled water.

1. INTRODUÇÃO

Embora a água possua papel essencial na sociedade, de acordo com Jacobi (2005) cerca de 1/6 da população mundial não possui água potável, tal dado elucidada a proposta de que, embora a água seja um elemento socialmente inestimável apresenta-se como um recurso finito e de distribuição desigual. Ademais, segundo o relatório do Instituto Mundial da Água, apenas 2,5% dela está acessível para o uso humano, sendo que somente dessa porcentagem 0,008% pode ser considerada água potável. Assim, a utilização de água de reuso surge como alternativa para a escassez hídrica iminente.

Lavrador Filho (2015) define água de reuso como o reaproveitamento de águas que foram utilizadas previamente em atividades humanas a fim de atender a outras necessidades benéficas, incluindo a original. Ou seja, o reuso de água se constitui em uma prática de racionalização e de conservação de recursos hídricos. De acordo com a Organização Mundial de Saúde, reciclagem, também conhecida como reciclagem interna, é o reuso da água internamente às instalações industriais, com o objetivo de reduzir o consumo de água nova e controlar, por exemplo, a poluição. No processamento mineral entende-se como água de reciclagem aquela retornada ao processo, após tratamento ou não, e cujas características físicas e químicas são adequadas ao processo (LUZ; SAMPAIO; FRANÇA, 2010)

A flotação é um processo físico-químico de superfície usado na separação de minerais que dá origem à formação de um agregado, partícula mineral e bolha de ar, que, em meio aquoso, flutua sob a forma de espuma. Esta técnica é amplamente empregada para a concentração de minério de ferro, onde impurezas são removidas através da adesão seletiva a bolhas de ar. Nessa etapa, a água é o meio onde ocorre a diferenciação das partículas. Logo, a composição química da água, precisamente sua concentração iônica, constitui um parâmetro de eficiência empregado na flotação. Por conseguinte, os compostos orgânicos, inorgânicos, até mesmo os resíduos sólidos contidos na água de reciclagem podem inviabilizar a flotação ou, pelo menos, causar sérios danos ao mecanismo. (LUZ; SAMPAIO; FRANÇA, 2010)

Liu, Moran e Vink (2013) apontam que a não avaliação dos parâmetros recomendáveis para a flotação podem gerar efeitos adversos tais como a redução da hidrofobicidade da superfície das partículas por íons metálicos, alteração na carga superficial da partícula por íons metálicos, ativação inadvertida de minerais indesejados pelo metal e interações com reagentes de flotação.

Em muitos circuitos de recuperação de água, provenientes de usina de flotação, espessadores e filtros são utilizados para sedimentação dos particulados, com auxílio do emprego de coagulantes /floculantes (VALADÃO, 2007; REIS, 2010), o que altera as características químicas e físico-químicas da água, podendo interagir com os reagentes residuais de flotação presentes na fase aquosa

Assim, para otimização do processo de flotação, haja visto os efeitos deletérios provenientes da interação entre o coagulante e o processo de flotação, faz-se necessário o monitoramento da composição química da água reciclada, através de métodos como a análise espectrofotométrica. A espectrofotometria é um método analítico baseado na capacidade das moléculas em uma solução de absorver luz em comprimentos de onda específicos. (HARRIS, 2012)

Este artigo explora a inter-relação entre o reuso da água de processo e o desempenho da flotação reversa catiônica de minério de ferro, destacando a importância dos métodos espectrofotométricos na monitorização e controle da qualidade da água. A análise com dicromato de potássio, em particular, será discutida como uma ferramenta essencial para garantir que a água reciclada atenda aos padrões necessários para uma flotação eficiente e sustentável, garantindo um uso mais racional dos recursos hídricos e a viabilidade econômica das operações.

2. OBJETIVO

Desenvolver uma metodologia quantitativa para a identificação das concentrações de coagulante na água de reuso.

3. METODOLOGIA

Para o estudo em questão, utilizou-se o coagulante Zalta™ MC526LAD. A fórmula molecular empregue para o coagulante foi gerada levando em conta a ficha de informação de segurança de produto químico fornecida pela empresa Solenis, detentora da marca comercial Zalta™ MC526LAD. Na primeira folha desta ficha, na qual há o número de CAS (designação numérica atribuída a substâncias químicas pelo *US Chemical Abstracts Service*): 26062-79-3. Numeração referente à substância cloreto de polidialildimetilamônio, Figura 1, também comumente nomeada de PDADMAC.

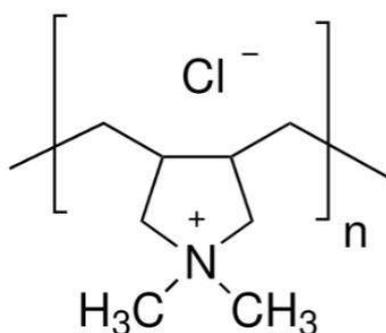


Figura 1: Estrutura do coagulante PDADMAC (Zalta™ MC526LAD).

As soluções foram preparadas utilizando água ultrapura (resistividade mínima de $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) obtida de um purificador de água Milli-Q A10 Gradiente da Millipore (EUA). A solução padrão de dicromato de potássio foi preparada utilizando 147,1 g da amostra estoque P.A de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, em 500 mL de água ultrapura sob aquecimento e agitação até a completa solubilidade da amostra, resultando na solução com concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. As soluções analisadas foram preparadas com os reagentes: Zalta™ MC526LAD da Solenis como coagulante e o dicromato de potássio da Neon.

Foi utilizado o espectrofotômetro de absorção molecular UV/VIS da Mettler Toledo, modelo UV5, com varredura de comprimentos de onda de 190,0 a 1100,0 nm, o equipamento apresenta um desempenho óptico com exatidão fotométrica em análises de dicromato de potássio de $\pm 0,005 \text{ A}$ e do comprimento de onda na casa de $\pm 0,9 \text{ nm}$, condições que satisfazem as análises.

A determinação da concentração de coagulante na água de recirculação foi realizada através de uma adaptação a metodologia descrita por Clarke (1990) na qual é utilizado o flocculante catiônico epíclorohidrina-dimetilamina, cuja estrutura molecular pode ser observada na Figura 2.

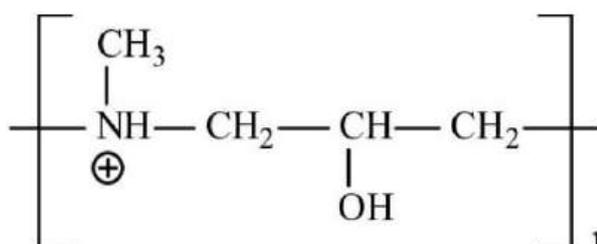


Figura 2: Fórmula estrutural do flocculante catiônico epíclorohidrina-dimetilamina.

Neste método, a determinação de coagulante baseia-se na formação de um composto entre o dicromato de potássio e o nitrogênio catiônico presente na cadeia cíclica do cloreto de polidialildimetilamônio.

A construção da curva de linearidade foi definida a partir da média das repetições de três curvas de calibração na faixa de 2,0 a 25,0 mg L⁻¹. Para a construção de cada curva foram preparadas soluções de coagulante nas concentrações 2, 5, 10, 15, 20 e 25 ppm, a partir de uma solução estoque de 0,1 mol L⁻¹, após completar o balão volumétrico de 10 mL com água ultrapura verteu-se a solução para um tubo de ensaio no qual é adicionado 0,5 mL da solução padrão de dicromato de potássio, logo após é necessário aguardar um total de 30 minutos antes de realizar as análises no espectrofotômetro de UV/VIS para. As leituras foram feitas em triplicatas no comprimento de onda em 550,0 nm, e usando cubetas de 10 mm e a linearidade foi estimada por regressão linear pelo método dos mínimos quadrados como se pode observar na Figura 3.

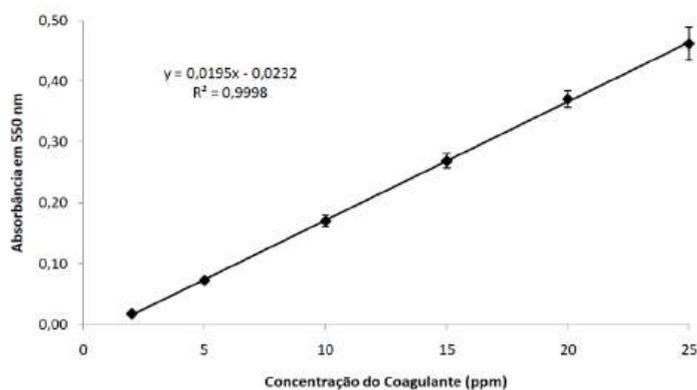


Figura 3: Curva de linearidade do coagulante.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 4 são apresentados os resultados obtidos a partir das análises realizadas no espectrofotômetro UV/VIS para a construção da curva de linearidade para o coagulante nas concentrações de 2, 5, 10, 15, 20 e 25 ppm. As medidas de absorbância das soluções estabelecidas com o padrão de dicromato de potássio e diferentes concentrações do coagulante forneceram as curvas com os coeficientes de determinação (R^2) para análise 1 de 0,9994, análise 2 de 0,9997, análise 3 de 0,9995, análise 4 de 0,9990, análise 5 de 0,9998, análise 6 de 0,9923 indicando a linearidade.

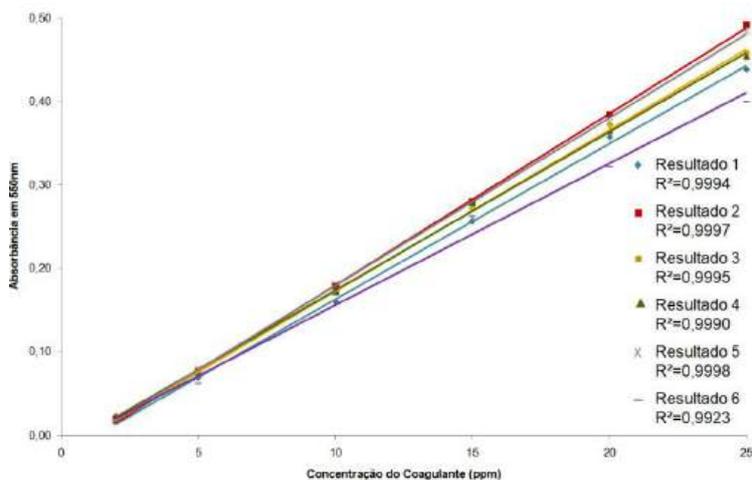


Figura 4: Curvas de linearidade do coagulante.

5. CONCLUSÃO

Diante do exposto, o método proposto para determinação do coagulante apresenta um resultado satisfatório e, por conseguinte, pode ser implementado em qualquer análise que contenha apenas o coagulante (cloreto de polidialildimetilamônio).

Conclui-se que as análises de seletividade do método são imprescindíveis devido às potenciais interferências presentes nas águas de reuso geradas nos processos de espessamento e filtração. Portanto, faz-se necessário o aprimoramento da técnica estabelecida para distinguir a resposta do coagulante na presença dos reagentes utilizados na flotação catiônica reversa do minério de ferro. Essa abordagem permitirá otimizar o uso de coagulantes, garantindo a eficiência do processo e a qualidade da água tratada, além de contribuir para a sustentabilidade das operações de mineração.

6. AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao ITV-Mi pela bolsa de iniciação científica, aos meus orientadores Iranildes Santos, Marisa Monte e Leonardo Bastos pela oportunidade de aprendizado e pela paciência e ao CETEM e à toda equipe do laboratório pelo suporte.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CLARKE, M.C. An analytical method for the determination of cationic flocculants of the epichlorohydrin-dimethylamine condensate type. *British Polymer Journal*. n. 22, p. 47-51, 1990.

HARRIS, D.C. *Análise Química Quantitativa*. Tradução e revisão técnica Oswaldo Esteves Barcia; Júlio Carlos Afonso. Rio de Janeiro - RJ. LTC, 8ª Edição, 2012.

JACOBI, P.R. *A cidade e o meio ambiente*. São Paulo: Annablume, 1999.

LAVRADOR FILHO, J. (1987) *Contribuição para o entendimento do reúso planejado de água e algumas considerações sobre a suas possibilidades no Brasil*. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

LIU, W.; MORAN, C.J.; VINK, S. 2013 A review of the effect of water quality on flotation. *Australia*.

LIU, W.; MORAN, C.J.; VINK, S., 2013a. Managing the potential risks of using bacterialaden water in mineral processing to protect freshwater. *Environ. Sci. Technol.* 47, 6582-6588.

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

Valadão, G.E.S.; Araújo, A.C. *Introdução ao Tratamento de Minérios*. 1ª Edição, Belo Horizonte, Editora UFMG, 2007.

CRESCIMENTO E IMPACTO DA MODELAGEM MOLECULAR NA ECONOMIA CIRCULAR: UMA ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA

GROWTH AND IMPACT OF MOLECULAR MODELING IN CIRCULAR ECONOMY: A BIBLIOMETRIC ANALYSIS

Ícaro Hilário Antunes Alves

Aluno de Graduação em Química, 7º período, FTESM

Período PIBIC: maio de 2024 a agosto de 2024

cdcicaro@gmail.com

Julio Cesar Guedes Correia

Orientador, Químico Industrial, D.Sc.

jguedes@cetem.gov.br

Letícia Maia Prates

Coorientadora, Química, D.Sc.

lmprates@cetem.gov.br

RESUMO

A economia circular é um modelo sustentável que visa eliminar desperdício e poluição ao manter produtos em circulação através da reciclagem, reutilização e renovação de materiais, equilibrando aspectos econômicos, ambientais, tecnológicos e sociais. A modelagem molecular permite prever e simular comportamentos de materiais em nível atômico e molecular, aumentando a eficiência de produtos e reduzindo experimentos laboratoriais. Relatórios destacam a modelagem molecular como uma ferramenta bastante promissora na promoção da economia circular, apontando seus impactos positivos em inovação e economia de custos, especialmente nos setores industrial e mineral. Este estudo bibliométrico analisa a interseção entre economia circular e modelagem molecular de 1990 a 2023, usando a base Scopus, revelando um crescimento exponencial de publicações desde 2016 e um aumento significativo nas pesquisas combinadas desde 2018. China, EUA, Reino Unido e Índia lideram em publicações, enquanto o Brasil mostra potencial de ampliação. Ciências Ambientais, Química e Engenharia são áreas influentes nessa interseção. No setor mineral, a economia circular pode ser destacada em estudos de extração de minerais estratégicos de fontes secundárias, como resíduos eletrônicos e baterias, reduzindo a demanda por atividades de mineração.

Palavras-chave: economia circular, modelagem molecular, bibliometria.

ABSTRACT

Circular economy is a sustainable model aimed at eliminating waste and pollution by keeping products in circulation through recycling, reuse, and material renewal, balancing economic, environmental, technological, and social aspects. Molecular modeling allows for the prediction and simulation of material behaviors at the atomic and molecular levels, increasing product efficiency and reducing laboratory experiments. Reports highlight molecular modeling as a highly promising tool in promoting the circular economy, emphasizing its positive impacts on innovation and cost savings, especially in the industrial and mineral sectors. This bibliometric study analyzes the intersection between circular economy and molecular modeling from 1990 to 2023 using the Scopus database, revealing an exponential increase in publications since 2016 and a significant rise in combined research since 2018. China, the USA, the UK, and India lead in publications, while Brazil shows potential for growth. Environmental Sciences, Chemistry, and Engineering are influential areas in this intersection. In the mineral sector, circular economy can be highlighted in studies on the extraction of strategic minerals from secondary sources such as electronic waste and batteries, reducing the demand for mining activities.

Keywords: circular economy, molecular modeling, bibliometrics.

1. INTRODUÇÃO

Economia circular é um modelo de produção e consumo que envolve compartilhar, reutilizar, reparar, renovar e reciclar materiais e produtos existentes pelo maior tempo possível, visando eliminar o desperdício e a poluição. Este sistema busca equilibrar aspectos econômicos, ambientais, tecnológicos e sociais, mantendo os produtos em circulação por meio de manutenção, remanufatura, reciclagem e compostagem, contribuindo para um desenvolvimento sustentável e uma sociedade mais harmoniosa. (EUROPEAN PARLIAMENT, 2015; GHISELLINI et al., 2016; GIESE et al., 2022).

A modelagem molecular, que consiste no uso de métodos computacionais para simular o comportamento da matéria em nível atômico ou molecular, tem contribuído significativamente para a economia circular em diversos setores. O emprego desta técnica reduz ou elimina etapas de bancada, economizando tempo, energia e custos, além de minimizar a necessidade de sintetizar e testar fisicamente numerosos materiais, diminuindo a geração de resíduos. Além disso, propicia maior velocidade ao possibilitar a simulação de processos químicos complexos e previsão de propriedades, o que auxilia na identificação, avaliação e otimização de novos materiais, e permite o desenvolvimento de alternativas mais sustentáveis. (ARMAND et al., 2020; GLEISER, 2023).

O relatório "Molecular Modelling Market Size 2024-2030" publicado pelo Market Reports World (2023) prevê um crescimento anual de 8,6% no mercado global de modelagem molecular, estimado em 1.136,78 milhões de dólares até 2030 (Figura 1-A). Em paralelo, o relatório de Goldbeck (2012) também destaca a importância da modelagem molecular na promoção da inovação, redução de custos, criação de empregos e aumento de receita em empresas entrevistadas (Figura 1-B). Esses dados confirmam a viabilidade econômica e a contribuição essencial da modelagem molecular para a economia circular e a sustentabilidade global, reforçando sua importância como uma ferramenta estratégica e inovadora em escala mundial.

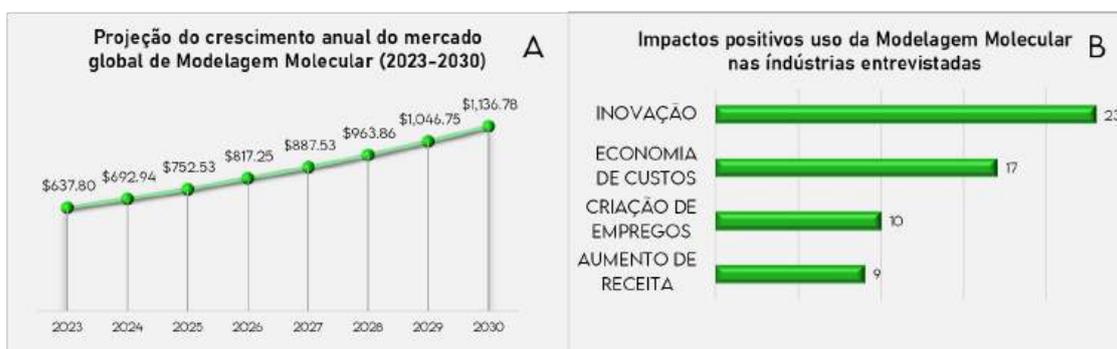


Figura 1: (a) Projeção de crescimento de mercado da modelagem molecular e (b) seus impactos econômicos em empresas (MARKET REPORTS WORLD, 2023; GOLDBECK G., 2012, adaptado).

Dada a relevância do tema para a promoção de um desenvolvimento sustentável, neste estudo é feito um levantamento bibliométrico utilizando a base de dados Scopus que destaca a importância da modelagem molecular na promoção da economia circular e como esta combinação vem contribuindo com o setor mineral.

2. OBJETIVO

Realizar um estudo bibliométrico para avaliar o crescimento das publicações sobre economia circular e a contribuição da modelagem molecular nas últimas três décadas, identificando os países mais relevantes e as áreas de estudo com maior adoção do modelo, com destaque para o setor mineral.

3. METODOLOGIA

Para conduzir o estudo bibliométrico foram estabelecidos os parâmetros período de estudo, que abrange de 1990 a 2023, o banco de dados e as categorias de busca. As buscas foram realizadas em idioma inglês, utilizando uma das maiores bases de dados da literatura internacional, a base Scopus. A ferramenta de pesquisa avançada foi usada, aplicando os critérios de busca ao título, resumo e palavras-chave (TITLE-ABS-KEY), conforme detalhado no Quadro 1.

Quadro 1. Sumário de palavras-chave.

Categoria	Descrição	Palavras-chave
EC	Economia circular	"circular" AND "economy"
ECMM	Economia circular e modelagem molecular	"economy" AND "circular" AND "molecular" AND ("modeling" OR "modelling" OR "simulation")

Dois categorias de busca foram definidas, baseadas nos temas principais que o estudo engloba. A análise considerou o número de publicações por período, relevância entre os países, com particular atenção à posição do Brasil nessa temática, e área de conhecimento quando aplicada na intersecção dos dois assuntos. Com o auxílio de *softwares* de análise de dados, as informações da base de dados foram extraídas e processadas para a elaboração dos gráficos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise dos dados bibliométricos extraídos da base Scopus permitiu identificar tendências significativas em duas categorias principais: economia circular e a intersecção entre economia circular e modelagem molecular, conforme mostrado na Figura 2.

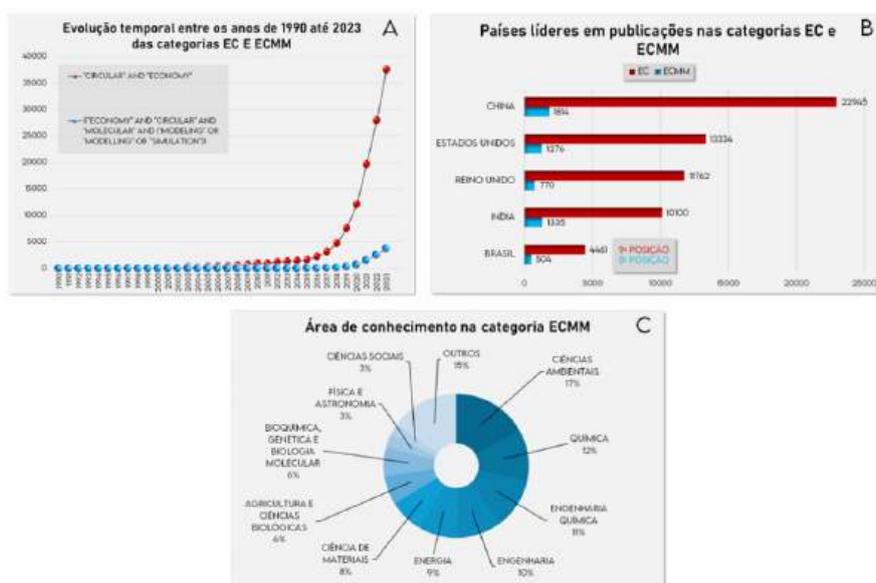


Figura 2: Levantamento bibliométrico do número de publicações nas categorias EC e ECMM (a) por tempo, (b) por contribuição de países e (c) por área de conhecimento.

4.1 Evolução Temporal

Ao longo do período de 1990 a 2023, constatou-se que a economia circular emergiu como um tema de relevância crescente a partir de 2016. Nesse ano, o número de publicações aumentou exponencialmente, passando de 2.223 publicações em 2016 para 37.576 em 2023. Este aumento significativo reflete o interesse crescente e a intensificação da produção científica na área, acumulando um total de 115.038 publicações entre 2016 e 2023 (Figura 1 -A).

A partir de 2018, dois anos após o início do crescimento acentuado na economia circular, observou-se um aumento nas publicações que abordam a combinação de economia circular com modelagem molecular. Em 2018, foram registradas 203 publicações sobre este tema, número que cresceu para 3.795 em 2023. Este crescimento resultou em um total de 9.305 publicações ao longo de seis anos, evidenciando a rápida consolidação da modelagem molecular como uma ferramenta crucial para a economia circular, especialmente no contexto da sustentabilidade.

4.2 Contribuição dos Países

A análise das publicações por país, conforme ilustrado na Figura 1 – B, revela que China, Estados Unidos, Reino Unido e Índia são os principais contribuintes para a produção científica nas áreas de economia circular e modelagem molecular. Esses países têm investido significativamente em tecnologia e ciência alinhadas com parâmetros sustentáveis.

O Brasil, por sua vez, ocupa a nona posição na categoria de economia circular (EC) e a oitava posição na categoria de economia circular combinada com modelagem molecular (ECMM). Apesar de estar atrás dos líderes globais, a posição do Brasil indica um potencial significativo para crescimento. A necessidade de maior investimento em modelagem molecular aplicada à economia circular é evidente, visando não apenas aumentar a produção científica, mas também alinhar-se aos avanços globais e maximizar os benefícios sustentáveis dessa integração.

4.3 Áreas de Conhecimento

A análise bibliométrica da distribuição das publicações nas categorias EC e ECMM nas áreas de conhecimento disponibilizadas pela base de dados Scopus (Figura 1 - C) indica os campos mais influentes nesta interseção temática. As cinco áreas de maior relevância são: Ciência Ambiental, liderando com 17% das publicações, Química com 12%, Engenharia Química com 11%, Engenharia com 10% e Energia com 9%. Estes dados evidenciam a forte interconexão entre as áreas de Química e Engenharia com as Ciências Ambientais, enfatizando a relevância dessas disciplinas no avanço da economia circular.

4.4 Economia Circular no Setor Mineral

No setor mineral, a economia circular tem sido aplicada para reduzir o descarte e prolongar a vida útil de minerais de alto valor econômico, aprimorando etapas de recuperação. Estas iniciativas diminuem a necessidade de obtenção de minerais críticos por atividades de mineração e aumentam a extração em fontes secundárias, como lixo eletrônico, subprodutos industriais e baterias (FUNARI et al., 2024; XAVIER et al., 2023). Como exemplos destaca-se o trabalho de BATISTA et al. (2023), onde processos piro- e hidrometalúrgicos foram empregados para a recuperar lítio e manganês em baterias esgotadas. A modelagem molecular pode auxiliar na compreensão dos mecanismos de extração e na simulação de sistemas para a proposição de métodos mais eficientes e mais sustentáveis. Silva et al (2024) utilizaram simulações computacionais para investigar os mecanismos de extração de cobalto e níquel por sistemas aquosos bifásicos, uma técnica de menor toxicidade e maior flexibilidade que a clássica extração por solvente em meio orgânico.

5. CONCLUSÃO

Em suma, a análise bibliométrica confirma a relevância e o impacto positivo da modelagem molecular na promoção da economia circular, destacando seu potencial para inovações, economia de custos e sustentabilidade, especialmente no setor industrial e mineral. Estas observações reforçam a importância de continuar investindo em pesquisas e tecnologias para um desenvolvimento econômico equilibrado e sustentável.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e aos colegas pelo apoio.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARMAND, M. et al. Review - Development of Hückel Type Anions: From Molecular Modeling to Industrial Commercialization. A Success Story. JES, vol. 167, p. 070562, 21 abr. 2020.

BATISTA, M. et al. Recuperação de lítio de baterias de íons de lítio por uma combinação de processos pirometalúrgico e hidrometalúrgico. JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2023, Rio de Janeiro. CETEM/MCTI, 2023. 6p.

EUROPEAN PARLIAMENT. Circular economy: definition, importance and benefits. 2015 Disponível em: <https://www.europarl.europa.eu/topics/en/article/20151201STO05603/circular-economy-definition-importance-and-benefits>. Acesso em 3 jul de 2024.

FUNARI, V. et al. Urban mining of municipal solid waste incineration (MSWI) residues with emphasis on bioleaching technologies: a critical review. Environ. Sci. Pollut. Res. Int., vol. 30, p. 59128-59150, 12 abr. 2023.

GIESE, E.C. et al. Cooperatives and e-waste management in Brazil. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2022.

GHISELLINI, P. et al. A review on circular economy: The expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems. J. Clean. Prod., vol. 114, p. 11-32, 1 fev. 2016.

GLEISER, I. The benefits of computational chemistry for the circular economy. AWS HPC Blog, 2023. Disponível em: <https://aws.amazon.com/pt/blogs/hpc/the-benefits-of-computational-chemistry-for-the-circular-economy/>. Acesso em: 2 jul 2024.

GOLDBECK, G. The economic impact of molecular modelling of chemicals and materials. 2012. Dissertação/Tese - Goldbeck Consulting, 2012.

MARKET REPORTS WORLD – Molecular Modelling Market Size 2024-2030. 2023. Disponível em: <https://www.linkedin.com/pulse/molecular-modelling-market-size-2024-2030-lufuf/>. Acesso em: 3 jul, 2024.

SILVA, L.A. et al. Computational investigation on the molecular driving forces for extraction of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Fe^{3+} in poly(ethylene oxide)/thiocyanate salt aqueous two-phase systems. Hydrometallurgy, vol. 223, p. 106220, jan. 2024.

XAVIER, L.H. et al. A. Diagnóstico da Mineração Urbana dos Resíduos Eletroeletrônicos no Brasil: projeto MINARE: relatório final. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2023.

METODOLOGIAS DE EXTRAÇÃO DE MUCILAGEM DE PALMA PARA USO COMO FLOCULANTE NATURAL

PALM MUCILAGE EXTRACTION METHODOLOGIES FOR USE AS A NATURAL FLOCCULANT

Júlia Berto Rodrigues da Silva

Aluna de Graduação do segundo período, Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBIC: março de 2024 a agosto de 2024
juliaberto@eq.ufrj.br

Suellen Cristina da Silva Marques dos Santos

Engenharia de Materiais, M.Sc.
ssantos@cetem.gov.br

Silvia Cristina Alves França

Engenharia Química, D.Sc.
sfranca@cetem.gov.br

RESUMO

O presente trabalho consistiu em investigar diferentes metodologias de extração da mucilagem de palma forrageira (*Opuntia ficus-indica* L.), visando maior rendimento, além de avaliar seu uso como floculante em ensaios de sedimentação para o rejeito de minério de fosfato. As metodologias consistiram basicamente em cortar, pesar e imergir as raquetes em água. A esse respeito, utilizando a metodologia 3 resultamos em 47,70% de rendimento de mucilagem, maior porcentagem quando relacionada às metodologias 1 e 2. Dessa forma, a mucilagem foi utilizada para testes tanto em proveta quanto em espessador. Foram analisadas as características físico-químicas, a velocidade de sedimentação e a granulometria das partículas de rejeito. Para a dosagem de 40 g/t, a sua velocidade média foi 75 vezes maior quando comparada à amostra sem adição da mucilagem. Constatou-se que, mesmo com o uso do polímero natural, partículas permaneceram em suspensão, entretanto, no ensaio em espessador, a mucilagem da palma resultou em turbidez de 38,7 NTU, apta para o reuso da água.

Palavras chave: mucilagem, floculante natural, palma forrageira.

ABSTRACT

The present work consisted of investigating different methodologies for extracting mucilage of forage palm (*Opuntia ficus-indica* L.), aiming for greater yield, in addition to evaluating its use as a flocculant in sedimentation tests for phosphate ore waste. The methodologies basically consisted of cutting, weighing and immersing the rackets in water. In this regard, using methodology 3 we resulted in a 47.70% yield, a higher percentage when compared to methodologies 1 and 2. Therefore, the mucilage was used for testing both in a test tube in a thickener. The physicochemical characteristics, sedimentation speed and particle size of the waste particles were analyzed. For the dosage of 40 g/t, its average speed was 75 times higher when compared to the sample without the addition of mucilage. It was found that, even with the use of the natural polymer, some particles remained in suspension, however, in the thickener test, the palm mucilage resulted in a turbidity of 38.7 NTU, suitable for water reuse.

Keywords: mucilage, natural flocculant, forage palm.

1. INTRODUÇÃO

O uso de polímeros naturais em tratamento de água, tem crescido consideravelmente em análises de coagulação e floculação. Essas etapas são indispensáveis para viabilizar o processo de clarificação da água. As plantas se destacam como forma de obtenção do polímero, como a palma forrageira (*Opuntia ficus-indica* L.) devido a sua abundância e biodegradabilidade (GOIS, 2013). Inicialmente no Brasil a palma ganhou relevância na alimentação humana e de animais sendo adaptada a se desenvolver na região semiárida do país (GOIS, 2013). Além disso, outra aplicação da palma está na extração da mucilagem que é obtida por meio de suas raquetes. O líquido viscoso é constituído por cadeias de açúcares, unidas, formando um polímero, presente no interior dos cladódios, que possui capacidade de absorver água e aumentar o seu volume (CEPLAMT, 2016). Este é um fator positivo para o seu uso como aditivo em argamassa e em processos de sedimentação de polpas de rejeitos (OLIVEIRA, 2018). O potencial uso da palma como biopolímero pode estar relacionado à ação da pectina (ácido galacturônico) que potencializa a agregação das partículas durante a floculação devido a sua estrutura (SANTOS et al., 2023).

2. OBJETIVO

Analisar metodologias de extração de mucilagem da palma forrageira e sua eficiência como floculante em ensaios de espessamento para rejeito de minério de fosfato.

3. METODOLOGIA

3.1. Extração da Mucilagem da Palma

Metodologia 1:

Seguindo a metodologia utilizada por FARIAS et al. (2015), o biopolímero foi obtido através de duas extrações na proporção 1:1 de palma e água em triplicata. Para isso, os cladódios foram sanitizados com água e cloro, cortados em pedaços de 1 cm³ e imersos em água destilada durante 24 horas para ser obtida a primeira extração. Posteriormente foi separado em extrato aquoso e biomassa (resíduo). A segunda extração foi realizada com a imersão dessa biomassa durante 1 hora seguindo as mesmas proporções. Após a separação, juntou o segundo extrato aquoso com o anterior e descartou o resíduo. A mucilagem final foi congelada em um freezer.

Metodologia 2:

De acordo com os estudos de (OLIVEIRA, 2018), o floculante natural foi obtido por meio da retirada da epiderme dos cladódios de palma em proporção 1:1 de palma e água. Para isso, as raquetes da palma foram higienizadas com água clorada e cortadas em pedaços de 1 cm³ retirando completamente a sua epiderme. Foi feita a imersão em água destilada por 2 horas e separada em escorredor comum. O extrato aquoso foi reservado e o resíduo foi descartado. Devido a sua perecibilidade, a mucilagem foi congelada por 24 horas para uma melhor eficiência final. Depois foi descongelada em temperatura ambiente e homogeneizada em liquidificador, resultando assim um gel aquoso.

Metodologia 3:

Neste método a extração da mucilagem foi obtida por meio da adaptação da metodologia utilizada por SANTOS et al., (2023) em proporção 1:4. Foi realizada a lavagem da raquete e o seu corte, mantendo medidas menores que 1 cm³ (2,0 mm x 0,4 mm) a fim de aumentar a superfície de contato e obter maior extração da mucilagem. Para a sua extração, os cladódios foram imersos em água destilada na proporção 1:4 de palma e água por 93 horas. Com isso, a mucilagem foi separada por meio de um escorredor comum e refrigerada.

3.2 Preparo da Polpa de Rejeito de Minério de Fosfato

Para o preparo da polpa, foi preciso homogeneizar com auxílio da célula DENVER. Em sequência, foi separada uma alíquota e colocada em estufa a 100° C, verificando uma concentração de sólidos equivalente a 6,3%.

Caracterização granulométrica da polpa

A análise de granulometria foi feita por peneiramento a úmido e por difração a laser. Para o ensaio realizado, foi preparada uma polpa com 3 L de amostra contendo 6,3% de concentração de sólidos para 30 L de água. Para a sua determinação, foram utilizadas as seguintes peneiras: 14, 20, 28, 35, 48, 65, 100, 150, 200, 270, 325 e 400 mesh Tyler. Depois do ensaio de peneiramento, o rejeito que ficou retido nas peneiras foram postas para secar na estufa a 105° C e depois foram pesadas. O rejeito retido na peneira de 400 mesh foi determinado através de difração a laser por meio do equipamento Mastersizer 2000, da Malvern.

Ensaio em proveta

A polpa foi preparada com amostra contendo 6,3% de sólidos, separada em três provetas de 1 L cada em: branco, 40 g/t e 100 g/t. Desse modo, as amostras foram homogeneizadas, e a mucilagem que foi adicionada corresponde a metodologia 3, com base nas respectivas dosagens supramencionadas. Após esta etapa, foi realizado o teste de velocidade de sedimentação. Esta análise permaneceu em repouso durante 24 horas e o sobrenadante foi separado do espessado. Em seguida, o espessado foi colocado na estufa a 100° C até a verificação de massa constante.

Ensaio em espessador

O ensaio ocorreu em espessador de pastas com dimensões de 115 cm x 9 cm e capacidade de 6 L. Preparou, sob o mesmo procedimento já descrito no presente trabalho, uma nova polpa para a análise em espessador, com o objetivo de verificar os resultados em uma escala maior com o favorecimento da separação sólido-líquido. Dessa forma, as amostras foram organizadas em: branco e 60 g/t de mucilagem correspondente a metodologia 3. Optou-se por utilizar uma dosagem intermediária àquelas avaliadas no ensaio em proveta. As amostras permaneceram em repouso por 24 horas, e posteriormente coletou o sobrenadante e o material espessado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Rendimento da mucilagem da palma

Utilizando a metodologia 1 (Met 1), com o método de duas extrações para a proporção 1:1 foi obtido o total de 43% de rendimento de mucilagem final. Na metodologia original de Farias et al. (2015), são feitas extrações em duas proporções 2:1 e 1:1 de palma e água, no entanto, foi observado maior rendimento na última proporção em seu estudo e por isso foi realizada a adaptação. A segunda lavagem da biomassa tem a finalidade de aumentar a obtenção do extrato que devido a sua alta viscosidade, parte dele fica retido entre os cladódios cortados.



Figura 1: Mucilagem (Met 1) em triplicata.

Para a metodologia 2 (Met 2), utilizando o método de descascar a epiderme para aumentar a superfície de contato na proporção 1:1, foi obtido 32% de rendimento de mucilagem. A metodologia de Oliveira, (2018), estuda o rendimento e aplicação do extrato final aplicado em argamassa de cimento portland II Z e obteve resultado positivo para a menor absorção de água, menor porosidade e maior resistência mecânica do uso da mucilagem na argamassa final.

Seguindo o método, a epiderme da palma foi retirada para melhorar a extração de mucilagem aumentando a superfície de contato, entretanto obtivemos pouca diferença de resultados. No final, o extrato aquoso foi passado pelo liquidificador com o objetivo de homogeneizar e formar um gel espesso.



Figura 2: a) cladódio sem epiderme; b) mucilagem (Met 2).

Já para a metodologia 3 (Met 3), com o método utilizando a proporção 1:4 de palma e água com imersão de 93 horas, seguindo uma adaptação à metodologia de preparo de Santos et.al., (2023), foi obtido 47,70% de rendimento de mucilagem final. Nesta metodologia o extrato ficou em ambiente refrigerado pois contribui para a conservação da mucilagem. Com isso, os resultados obtidos tornam a metodologia de Santos et.al., (2023) mais eficiente quando comparada às anteriores para a obtenção de maior rendimento de extrato aquoso final.

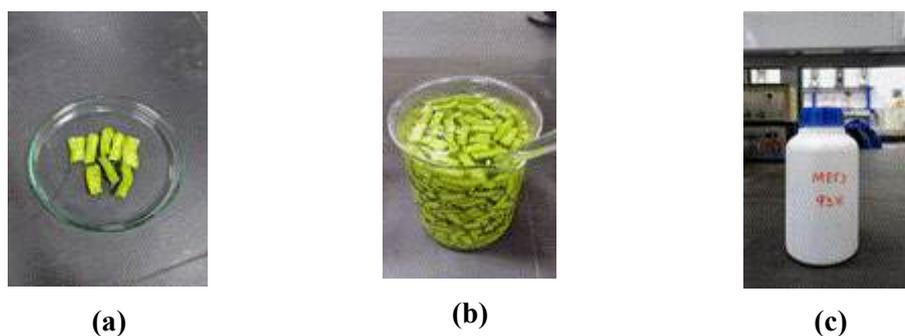


Figura 3: a) corte dos pedaços de palma; b) imersão da palma em água; c) mucilagem (Met 3).

Caracterização granulométrica da polpa e ensaios de sedimentação

Distribuição granulométrica da polpa de rejeito de minério fosfato

A caracterização granulométrica determinou que mais de 90% do material fino, para a peneira de 400 mesh, está abaixo de 37 μm . Para a determinação do tamanho das partículas foi utilizada a técnica de difração a laser e foi observado que o diâmetro médio está abaixo de 10 μm . Tal característica não é favorável segundo os estudos de Santos et al, (2023) por dificultar no processo de desaguamento devido a elevada superfície de contato, ou seja, pelo efeito da permanência da dispersão de partículas ultrafinas no fluido, seguindo o movimento browniano. Dessa forma, quanto menor for a granulometria do rejeito, maior será a demanda por agentes floculantes a fim de permitir a agregação das partículas e a posterior separação sólido-líquido (FRANÇA et al., 2010).

Ensaio de sedimentação em proveta

Na Tabela 1 foram feitas análises físico-químicas. Observou que proporcionalmente, a condutividade aumentou com as dosagens de mucilagem. A respeito da turbidez para as

amostras, não foram interessantes para o reuso de água, considerando um limite de 100 NTU, e necessitando de uma etapa posterior de tratamento. Pode ser afirmado que mesmo com o uso do polímero natural, permaneceram partículas em suspensão. Desse modo, foi observado que devido o uso da mucilagem (Met 3), na qual passou por 93 horas de imersão, há a possível influência de resíduos e da quebra de suas cadeias poliméricas que podem impactar na sua atividade como floculante. A elevada concentração de sólidos na amostra branco e a elevada turbidez podem ser exemplos dessa influência.



Figura 4: a) teste de sedimentação das amostras: branco, 40 g/t e 100 g/t respectivamente; b) espessados secos.

Tabela 1: Resultados de caracterizações físico-químicas do sobrenadante e do espessado.

Amostra	Turbidez	Condutividade	pH	Concentração de sólido
Branco	1710 NTU	134,2 uS	8,43	59,65%
40 g/t	812 NTU	134,3 uS	7,94	52,70%
100 g/t	200 NTU	144,4 uS	7,20	57,48%

Velocidade de sedimentação

Devido ao aumento da concentração de sólidos, foi observado que a velocidade de sedimentação da amostra com a mucilagem é 75 vezes maior que a velocidade de sedimentação da amostra sem floculante, sendo $8,33 \times 10^{-4}$ m/s para 40 g/t e $1,11 \times 10^{-5}$ m/s para branco.

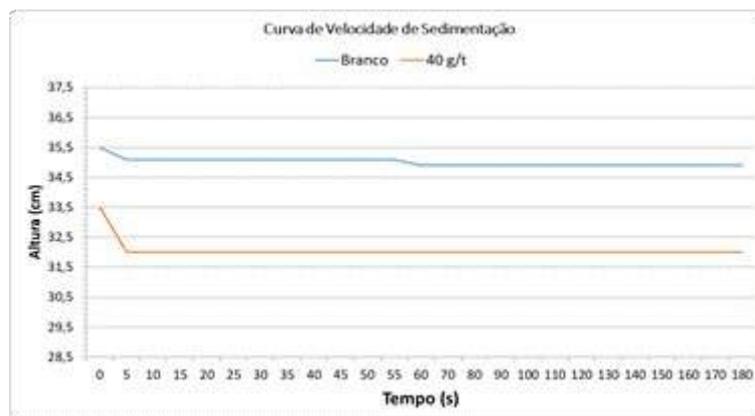


Gráfico 1: Curva de velocidade de sedimentação.

Ensaio de sedimentação em espessador

Na Tabela 2 foram feitas análises físico-químicas nas amostras. Os resultados de turbidez para o espessador foram positivos quando comparados aos feitos em proveta por apresentar redução significativa permitindo o reuso da água. Isso pode ser explicado pelo efeito da pressão hidrostática sobre as partículas do rejeito causado pela coluna d'água, favorecendo a sedimentação.



Figura 5: Rejeito espessado; ensaio à esquerda referente a amostra branco e a direita a 60 g/t.

Tabela 2: Resultados de caracterizações físico-químicas do sobrenadante e do espessado.

Amostra	Turbidez	Condutividade	pH	Concentração de sólido
Branco	29,7 NTU	134,7 uS	6,89	44,78%
60 g/t	38,7 NTU	138,7 uS	7,32	50,17%

5. CONCLUSÃO

A (Met 3) apresentou o maior rendimento de extração da mucilagem da palma: 47,70% quando comparada a (Met 1) e (Met 2) tendo o maior tempo de imersão em água. Além disso, comparando o rendimento da (Met 1) com o da (Met 2) podemos afirmar a importância da segunda extração. Para o ensaio em proveta com a dosagem de 40 g/t, a velocidade média foi 75 vezes maior que a da amostra sem mucilagem. Já para o ensaio em espessador, resultou no favorecimento da concentração de sólidos e em valores para turbidez abaixo de 100 NTU. Assim, o uso da mucilagem da palma forrageira é potencializado como flocculante natural em sedimentação de rejeito de fosfato.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela concessão da bolsa de iniciação científica; à supervisora Sílvia França; à orientadora Suellen Marques, assim como ao CETEM pela infraestrutura.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CEPLAMT. Centro Especializado em Plantas Aromáticas, Medicinais e Tóxicas. UFMG. Minas Gerais, 2016. Disponível em: <<https://www.ufmg.br/mhnpj/ceplamt/plantas-medicinais-na-escola/mucilagem/>> Acesso em 30 jun. 2024.

FARIAS, P.M; LIMA, L.V; PINTO, C.O; LIMA, J.R; TORRES, L.B.V. Estudo e otimização do processo de extração da mucilagem de palma forrageira. **Higiene Alimentar**, vol. 29, p. 4774-4778, 2015.

GOIS, G.C; SILVA, F.C.S; RIBEIRO, W.S. Descrição morfológica, origem, domesticação, dispersão da palma forrageira e sua introdução no Brasil. A palma e sua importância no nordeste brasileiro, 2013.

FRANÇA, S.C.A.; MASSARANI, G. Separação sólido-líquido. In: Tratamento de Minérios. 5 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2010. Cap.15, p. 637-678.

OLIVEIRA, H.C.M. **Incorporação da mucilagem de palma forrageira na elaboração de argamassa cimento portland**. 2018. Trabalho de conclusão de curso - Centro de Ciências Agrárias. UFPB/CCA, Brasil.

SANTOS, S.C.S.M; FRANÇA, S.C.A; GALVÃO, N; BATISTA, B.T. Estudos sobre o impacto do uso de diferentes polímeros floculantes nas variáveis de processo do desaguamento. In: 22º Simpósio de Mineração, 2023, ABM Week, 7 ed. São Paulo, Brasil.

BIOSSOLUBILIZAÇÃO DE POTÁSSIO A PARTIR DE AGROMINERAIS

BIOSOLUBILIZATION OF POTASSIUM FROM AGROMINERALS

Karolayne dos Santos Souza

Aluna de Graduação de Ciências Biológicas com ênfase em Biotecnologia
13º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBIC: setembro de 2023 a agosto de 2024
karolayne.souza@ufrj.br

Claúdia Duarte da Cunha

Orientador, Engenharia Química, D.Sc.
ccunha@cetem.gov.br

Daniele Leonel da Rocha

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

RESUMO

O presente estudo buscou investigar o desempenho das estirpes bacterianas *Paenibacillus polymyxa* e *Burkholderia cepacia* na solubilização biológica a partir de resíduos de rochas provenientes da produção de agregados, por meio da variação de diferentes parâmetros, visando principalmente a otimização do processo de extração do potássio. Primeiramente foram realizados ensaios de teste de halo em placa de *petri* para identificação do potencial de biossolubilização de potássio por estas estirpes bacterianas. Posteriormente foi realizado um planejamento experimental completo, na presença de dois pós de rocha provenientes de Magé e Itaguaí, tendo como variáveis a densidade de polpa (1% e 10%) e agitação (estático e 150rpm), na presença dos diferentes microrganismos. Como resultado, foi possível observar nos ensaios de halo, a mudança visual de coloração, indicando a competência dos microrganismos para produzir ácidos orgânicos, o que demonstra a sua possível capacidade solubilizadora. Nos ensaios de biossolubilização de potássio, as maiores médias de remoção foram atingidas na presença do resíduo oriundo de Itaguaí, alcançando 690 mg/Kg na presença do microrganismo *B. cepacia* e 930mg/Kg na presença do microrganismo *Paenibacillus polymyxa*, sendo ambos nas condições de menor densidade de polpa e maior agitação (150rpm), confirmados pela análise estatística.

Palavras-chaves: biossolubilização, agromineral potássio.

ABSTRACT

This study sought to investigate the performance of the bacterial strains *Paenibacillus polymyxa* and *Burkholderia cepacia* in the biological solubilization of waste rock from the production of aggregates, by varying different parameters, with the main aim of optimizing the potassium extraction process. Firstly, halo tests were carried out in petri dishes to identify the potential for potassium biosolubilization by these bacterial strains. Subsequently, a full experimental design was carried out in the presence of two rock powders from Magé and Itaguaí, with pulp density (1% and 10%) and agitation (static and 150rpm) as variables, in the presence of the different microorganisms. As a result, it was possible to observe a visual change in color in the halo tests, indicating the ability of the microorganisms to produce organic acids, which demonstrates their possible solubilizing capacity. In the potassium biosolubilization tests, the highest average removals were achieved in the presence of waste rock from Itaguaí, reaching 690 mg/Kg in the presence of the microorganism *B. cepacia* and 930mg/Kg in the presence of the microorganism *Paenibacillus polymyxa*, both under conditions of lower pulp density and greater agitation (150rpm), confirmed by statistical analysis.

Keywords: biosolubilization, agromineral, potassium.

1. INTRODUÇÃO

O potássio (K) é um elemento essencial a todos os organismos vivos, com relação direta ou indireta em processos metabólicos e fisiológicos cruciais para o desenvolvimento e sobrevivência. Nas plantas é o macronutriente mais importante depois do nitrogênio (N) e fósforo (P), desempenhando diversos papéis, tais como: osmorregulação, síntese proteica, fotossíntese, transporte de solutos, resistência a estresses bióticos e abióticos, dentre outros (SOUWARE, DJIBRIL, DIÉDHIU, 2023; WANG et al. 2013). Sendo a maior parte do potássio indisponível para absorção direta pelas plantas, a aplicação de fertilizantes químicos, por conseguinte, é indicada para que diferentes culturas satisfaçam as demandas na produção agrícola (ZÖRB, SENBAYRAM, PEITER, 2014). O Brasil acompanha a tendência crescente de aplicação de fertilizantes, sendo o sexto maior importador a nível global com importações representando 80% da demanda nacional. A dependência brasileira é ainda mais alarmante a respeito dos fertilizantes potássicos, atingindo a marca de 96% do insumo importado (BRASIL, 2023; EMBRAPA, 2023).

A biossolubilização surge como uma rota biotecnológica alternativa e interessante, caracterizada pela capacidade de microrganismos em disponibilizar o potássio contido nos minerais através de diversos mecanismos, tais como a produção de ácidos orgânicos, inorgânicos e exopolímeros. Entre os microrganismos solubilizadores de potássio encontram-se estirpes bacterianas dos gêneros *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Burkholderia*, *Acidithiobacillus*, *Paenibacillus*, *Klebsiella*, *Enterobacter*, *Pantoea*. (SOUWARE, DJIBRIL, DIÉDHIU, 2023). No entanto, devido as diferentes estruturas mineralógicas existentes é fundamental a realização de estudos mais aprofundados para estabelecer um processo de solubilização otimizado e eficaz (BAGHEL et al. 2020; MEENA, et al. 2015).

2. OBJETIVO

O presente estudo tem como objetivo avaliar a eficiência de duas estirpes bacterianas, *Paenibacillus polymyxa* e *Burkholderia cepacia*, na solubilização *in vitro* de potássio presente em resíduos de rochas (Magé e Itaguai), além de identificar as melhores condições e parâmetros para otimização do processo de biossolubilização.

3. METODOLOGIA

Os resíduos utilizados no presente estudo foram gentilmente cedidos pela Empresa Magé Mineradora (Magé) e Mineradora Santa Luzia (Itaguai), apresentando 3,7% e 3,4% de K_2O , respectivamente. Inicialmente foi realizado o teste de halo adaptado do proposto por Rajawat et al. 2016, a fim de se determinar os potenciais das estirpes na solubilização de potássio. Para tanto, foram testadas as estirpes bacterianas, *Paenibacillus polymyxa* (Coleção de culturas do Laboratório de Biotecnologia do CETEM – LABIOTEC) reconhecida na literatura como produtora de substâncias poliméricas extracelulares (EPS) e *Burkholderia cepacia* adquirida comercialmente (ATCC 25416). Dessa forma, foi adicionada uma microgota da suspensão bacteriana preparada a partir de um pré inóculo de 24h nas placas de *petri* contendo meio *Bushnell-Haas* modificado (composição: glicose 5 g/L; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,2 g/L; $CaCl_2$ 0,02 g/L; $NaNO_3$ 0,88 g/L; Na_2HPO_4 27 g/L; NaH_2PO_4 18,5 g/L; ágar nutriente 15g/L; corante azul de bromotimol 25 mL/L) e 2 g/L de pó de rocha, procedendo assim para incubação a 30°C em estufa. Após o período de incubação (24h/48h), os halos formados foram avaliados. Posteriormente, foram realizados ensaios de biossolubilização de potássio em frascos erlenmeyer de 250mL contendo 100mL de meio *Bushnell-Haas* modificado (Glicose 5 g/L; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,2 g/L; $CaCl_2$ 0,02 g/L; $NaNO_3$ 0,88 g/L; Na_2HPO_4 27 g/L; NaH_2PO_4 18,5 g/L; pH 7), tendo o pó de rocha como fonte única de potássio.

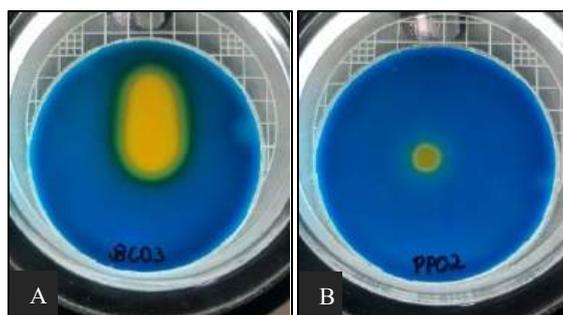
Foram admitidos diferentes parâmetros para o planejamento experimental completo 2^2 , sendo abordadas variações na velocidade de agitação de 150 rpm (+1) e estático (-1), densidade de polpa de 10% (+1) e 1% (-1), e a aplicação das duas diferentes estirpes bacterianas com 5% (v/v) de inóculo. Os tratamentos foram realizados em duplicatas além do controle abiótico, realizado na ausência de microrganismos. Após 20 dias de incubação a 30°C, nos frascos que

continham microrganismos foram adicionados 4 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), e manteve-se o material sob aquecimento por 20 minutos. As amostras foram centrifugadas, e o sobrenadante filtrado em membrana de 0,22µm e acidulado com ácido nítrico.

As concentrações de potássio (K) foram quantificadas pela técnica de espectroscopia de absorção atômica (AAS). O delineamento experimental e as análises estatísticas de variância (ANOVA) e de regressão múltipla foram realizados utilizando o software STATISTICA versão 7.0 (StatSoft Inc.).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 é possível observar a mudança de coloração e formação de halo nas placas de *petri* contendo meio de cultivo na presença dos microrganismos *Burkholderia cepacia* e *Paenibacillus polymyxa*. O teste possibilitou a identificação preliminar de microrganismos capazes de biossolubilizar potássio, uma vez que a formação do halo indica a produção de ácidos orgânicos, como descrito por Pamar & Sindu (2018).



Fonte: autoria própria.

Figura 1: Teste de halo: (A) *Burkholderia cepacia* e (B) *Paenibacillus polymyxa*.

Na Tabela 1 são apresentados os resultados médios de remoção de potássio nos ensaios de biossolubilização para os resíduos de Magé e Itaguaí, sendo os mesmos listados em médias de remoção, ressaltando que foram descontados os respectivos controles abióticos.

Tabela 1: Valores médios de remoção de potássio obtidos no planejamento experimental 2², para os resíduos de rocha provenientes de Magé e Itaguaí, na presença dos microrganismos *B. cepacia* e *P. polymyxa*.

Agitação	Densidade de polpa	Microrganismo	Remoção		Remoção média	
			média (mg/Kg) Magé	D.P	(mg/Kg) Itaguaí	D.P
-1	-1	<i>P. polymyxa</i>	315,00	0,00	0,00	0,00
-1	+1	<i>P. polymyxa</i>	0,00	0,00	0,00	0,00
+1	-1	<i>P. polymyxa</i>	130,00	0,00	930,00	42,43
+1	+1	<i>P. polymyxa</i>	135,50	0,71	188,50	45,96
0 (PC)	0 (PC)	<i>P. polymyxa</i>	23,63	28,28	120,59	5,14
-1	-1	<i>B. cepacia</i>	365,00	0,00	235,00	120,21
-1	+1	<i>B. cepacia</i>	31,00	16,97	76,00	14,14
+1	-1	<i>B. cepacia</i>	425,00	63,64	690,00	84,85
+1	+1	<i>B. cepacia</i>	322,00	94,75	68,00	4,24
0 (PC)	0 (PC)	<i>B. cepacia</i>	4,54	6,43	204,22	25,71

Agitação: (-1) - 0 rpm, (+1) – 150 rpm, (0) PC – 80 rpm; Densidade de polpa: (-1) – 1 %, (+1) – 10%, (0) PC – 5,5 %.

Obs: Valores de remoção com diferença em relação ao ensaio controle (abiótico).

Para os ensaios contendo o resíduo oriundo de Magé, a melhor média de remoção de potássio foi obtida com a menor densidade de polpa na presença do microrganismo *B. cepacia*, alcançando cerca de 425mg/Kg com agitação de 150 rpm. Na presença do microrganismo *P. polymyxa* a maior remoção média de potássio foi de 315mg/Kg, também na presença de menor densidade de polpa, e sem agitação. Para o resíduo oriundo de Itaguaí, as maiores médias de remoção de potássio foram atingidas utilizando a menor densidade de polpa, com agitação, para ambas as estirpes testadas. Na presença do microrganismo *B. cepacia* foi obtida uma remoção média de 690 mg/Kg e na presença do microrganismo *P. polymyxa* uma remoção média de 930mg/Kg. A título de exemplo, o estudo realizado por Schueler *et al.* (2021) investigou quatro estirpes bacterianas (*Burkholderia* sp., *Bacillus* sp., *Caballeronia glathei* e *Paraburkholderia caribensis*) junto a dois meios de cultura distintos (Aleksandrov e *Bushnell-Haas*) isoladamente ou em consorcio (*Burkholderia* sp. + *Bacillus* sp.) Os ensaios de biossolubilização de potássio foram conduzidos com 2% (m/v) da rocha verde (6,5% de K_2O) no período de incubação de 15 dias. Foram alcançados resultados significativos apenas em meio Aleksandrov, sendo estes de 261,5 mg/Kg para *C. glathei*; de 270,5 mg/Kg para *P. caribensis*; 329,5 mg/Kg para *Bacillus* sp.; e de 315,5 mg/Kg para o consórcio microbiano. Comparativamente, em um estudo realizado por Nascimento, *et al.*, 2023 foram alcançados valores médios de remoção de 500mg/Kg de potássio em ensaios contendo 1g de pó de rocha de Kamafugito (3% de K_2O) na presença de um microrganismo isolado de solo com plantio, com agitação de 150rpm por 10 dias. Desta forma, os valores de potássio em solução obtidos no presente estudo estão dentro dos valores reportados pela literatura.

Como indicado anteriormente, o microrganismo que apresentou o melhor resultado de remoção de potássio foi o *P. polymyxa*. É suposto que a alta produção de EPS possa ter favorecido a solubilização de potássio (Pinheiro, *et al.* 2022). Dessa forma, é de interesse o avanço nos estudos relacionados a solubilização a partir de ensaios contendo biopolímeros liberados por microrganismos na presença de minerais, assim como estudos relacionados a otimização de produção e utilização deste biopolímero.

É possível observar através dos gráficos de superfície de resposta obtidos (Figura 2), que dentre as variáveis testadas, a densidade de polpa apresentou efeito negativo para todas as condições testadas, evidenciando que altos valores de concentração de pó de rocha pode dificultar o processo de solubilização biológica.

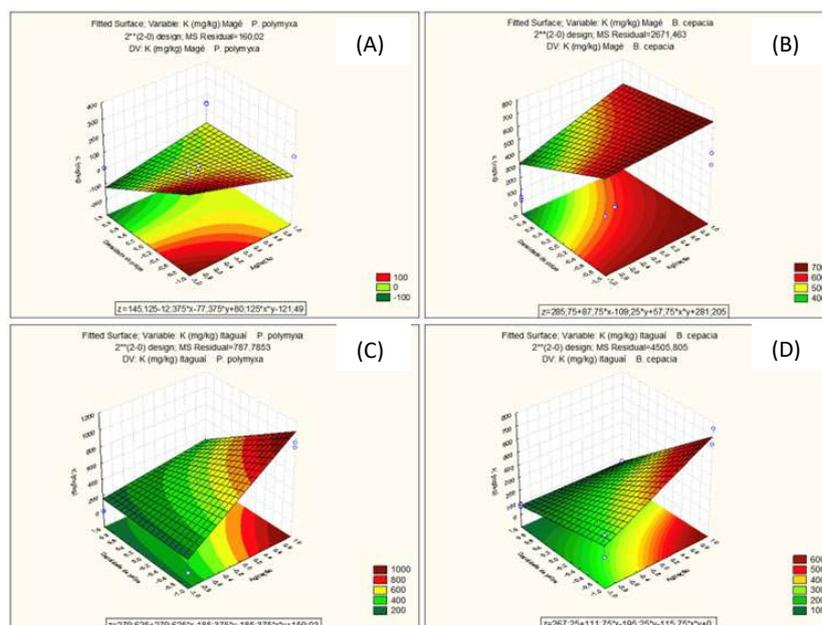


Figura 2: Gráfico de superfície de resposta para as variáveis agitação e densidade de polpa, obtido pelo planejamento experimental completo 2², para os dois tipos de pós de rocha e os dois diferentes microrganismos. (A) resíduo proveniente de Magé com o inóculo de *P. polymyxa*, (B) resíduo proveniente de Magé com o inóculo de *B. cepacia*, (C) resíduo proveniente de Itaguaí com o inóculo de *P. polymyxa*, (D) resíduo proveniente de Itaguaí com o inóculo de *B. cepacia*.

5. CONCLUSÃO

Foram encontrados resultados positivos no teste de halo para os microrganismos *Paenibacillus polymyxa* e *Burkholderia cepacia*, indicado uma possível produção de ácidos orgânicos que são participantes na solubilização biológica de alguns minerais. Para os ensaios de biossolubilização, os maiores valores de remoção de potássio foram obtidos com o resíduo oriundo de Itaguaí quando comparado ao resíduo de Magé, alcançando 930 mg/Kg na presença do microrganismo *Paenibacillus polymyxa*, microrganismo esse, conhecido por sua alta produção de substâncias poliméricas extracelulares (EPS). Após a análise estatística, foi observado que o parâmetro de maior influência foi a densidade de polpa demonstrando que maiores valores de densidade de polpa podem prejudicar ao processo de biossolubilização.

6. AGRADECIMENTOS

A autora agradece ao CETEM, pela disponibilidade da infraestrutura laboratorial, às orientadoras Cláudia Duarte da Cunha e Daniele Leonel da Rocha e à pesquisadora Mariana Ruiz (CETEM) pelas discussões, à COAM/CETEM pela realização das análises, à Empresa Magé Mineradora e Mineradora Santa Luzia pela disponibilização das rochas utilizadas neste estudo, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de iniciação científica, e à SETEC/MCTI pelo apoio financeiro através do Projeto MCTREMIN.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAGHEL, VIKAS et al. Phosphorus and potassium solubilization from rock minerals by endophytic *Burkholderia* sp. strain FDN2-1 in soil and shift in diversity of bacterial endophytes of corn root tissue with crop growth stage. *Geomicrobiology Journal*, vol. 37, n. 6, p. 550-563, 2020.

BRASIL. Ministério da Indústria Comércio Exterior e Serviços. Governo Federal. Comex Stat. Disponível em: <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/comex-vis>. Acesso em: jul. 2024.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (Brasil). Instrução Normativa Nº 5, de 10 de março de 2016. Estabelece as regras sobre definições, classificação, especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem, rotulagem e propaganda dos remineralizadores e substratos para plantas, destinados à agricultura. Brasília, DF, 2016.

MEENA, V.S.; BAHADUR, I.; MAURYA, B.R.; KUMAR, A.; MEENA, R.K.; MEENA, S.K.; VERMA, J.P. Potassium-solubilizing microorganism in evergreen agriculture: An overview. In: Meena, V. Maurya, B. Verma, J. Meena, R. (eds). Potassium solubilizing microorganisms for sustainable agriculture. p. 1-20, 2016.

NASCIMENTO, M.R.F. et al. Biossolubilização de rochas e resíduos de rochas como fontes alternativas de fertilizantes para a agricultura. *Revista Ensaios Pioneiros*, vol. 7, n. 2, 2023.

PARMAR, P.; SINDHU, S.S. The novel and efficient method for isolating potassium solubilizing bacteria from rhizosphere soil. *Geomicrobiology Journal*, vol.36, n.2, p. 1-7, 2018.

PINHEIRO, A.S.; DIAS, D.S. CUNHA, C.D. Produção de um biopolímero em larga escala utilizando biorreator. XXX Jornada de Iniciação Científica e VI Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, CETEM. 2022.

SCHUELER, T.A. et al. Biosolubilization of verdete: an alternative potassium source for agriculture fertilizer. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, vol. 34, p. 102031, 2021.

SOUMARE, A.; DJIBRIL, S.A.R.R.; DIÉDHIU, A.G. Potassium sources, microorganisms and plant nutrition: Challenges and future research directions. *Pedosphere*, vol. 33, n. 1, p. 105-115, 2023.

WANG, Min et al. The critical role of potassium in plant stress response. *International journal of molecular sciences*, vol. 14, n. 4, p. 7370-7390, 2013.

ZÖRB, C.; SENBAYRAM, M.; PEITER, E. Potássio na agricultura – status e perspectivas. *Journal of plant physiology*, vol. 171, n. 9, p. 656-669, 2014.

**APLICAÇÃO E ANÁLISE DA EFICÁCIA DE CONSOLIDANTES EM
AMOSTRAS DE LEPTINITO DO MOSTEIRO DE SÃO BENTO
PREVIAMENTE ALTERADAS EM LABORATÓRIO**

**APPLICATION AND ANALYSIS OF THE EFFECTIVENESS OF
CONSOLIDANTS IN LEPTINITO SAMPLES FROM THE MONASTERY OF
SÃO BENTO PREVIOUSLY ALTERED IN THE LABORATORY**

Kesia Oliveira Santos

Aluna de graduação em Geologia, 7º período, UFRJ - IGEO-RJ
Período PIBIC / CETEM: janeiro de 2024 a julho de 2024
kesia.geology@gmail.com

Nuria Fernández Castro

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

Marceli do Nascimento da Conceição

Coorientadora, Química & Engenheira de Materiais, D.Sc.
marcelipoliqui@gmail.com

Marcelle Lemos Amorim de Cerqueda

Coorientadora, Geóloga, D.Sc.
cerquedapci@gmail.com

RESUMO

Os consolidantes são produtos que possuem o papel de devolver o máximo da resistência original da rocha que esteja em um estado poroso conveniente para sua penetração e percolação. Para melhor eficiência em pedras de edificações do patrimônio, a ação do produto precisa preservar as propriedades visuais da rocha e seus benefícios precisam ser duráveis. Buscando a comprovação de tal eficácia em amostras de Leptinito alteradas em laboratório e consolidadas, foram realizados ensaios de porosidade e densidade aparentes, absorção de água, absorção por capilaridade, medições de dureza média superficial, cor e brilho. Os processos de aplicação foram realizados por capilaridade e com pincel. Os resultados de porosidade aparente e absorção de água foram insuficientes para confirmar a eficácia da consolidação. A densidade diminuiu na maioria das amostras. Os resultados de dureza foram irrelevantes. A variação de cor e brilho foi sutil, mas perceptível em relação à luminosidade. Os resultados de absorção por capilaridade foram satisfatórios, principalmente para o consolidante hidrorrepelente. São sugeríveis novas caracterizações para análise de durabilidade dos resultados.

Palavras-chave: conservação do patrimônio, gnaiss, tratamentos.

ABSTRACT

Consolidants are products whose role is to restore as much of the original strength of the stone as possible to a porous state suitable for penetration and percolation. For the best efficiency in ornamental stone used in heritage buildings, the action of the product needs to preserve the visual properties of the stone and its benefits need to be durable. In order to prove this efficacy in laboratory-altered and consolidated Leptinito samples, tests were carried out on apparent porosity and density, water absorption, capillary absorption, measurements of average surface hardness, color and gloss. The application processes were carried out by capillarity and with a brush. The apparent porosity and water absorption results were insufficient to confirm the effectiveness of the consolidation. The density decreased in most of the samples. The hardness results were irrelevant. The variation in color and gloss was subtle, but noticeable in relation to luminosity. The capillary absorption results were satisfactory, especially for the water-repellent consolidant. Further characterizations are suggested to analyze the durability of the results.

Keywords: heritage conservation, gneiss, treatments.

1. INTRODUÇÃO

Muitos patrimônios são constituídos de rochas, como por exemplo o Mosteiro de São Bento, construído com gnaisses locais. A importância da conservação de rochas do patrimônio se dá devido ao valor cultural e histórico das mesmas para as civilizações antigas, atuais e futuras. Com o objetivo de conservar, restaurar e proteger, são realizados estudos e ensaios em laboratório e em campo, buscando a forma mais eficaz de preservação das propriedades físicas e visuais das rochas ornamentais do patrimônio. Para mitigar a degradação que essas rochas vão adquirindo através da exposição ao clima, ações biológicas e antrópicas, existem os consolidantes comuns, os quais são produtos que possuem a capacidade de diminuir a porosidade da rocha que o recebe e também aumentar sua resistência mecânica. Também existem os consolidantes com propriedades hidrófugas, que são hidrorrepelentes (FORT GONZÁLEZ, 2012). Quando as rochas a serem consolidadas são ornamentais, usadas em edificações do patrimônio, a eficácia desses produtos é medida de acordo com a preservação das propriedades visuais da rocha consolidada e também considerando a duração dos benefícios da consolidação a longo prazo (FORT GONZÁLEZ, 2012). A eficiência dos consolidantes pode ser analisada mediante ensaios de porosidade aparente, densidade aparente e absorção de água; ensaios de capilaridade; dureza superficial e cor e brilho, permitindo um suporte às atividades de restauração.

2. OBJETIVO

O Objetivo deste projeto foi observar e analisar a eficácia de dois consolidantes em amostras de Leptinito alteradas em laboratório.

3. METODOLOGIA

3.1 Seleção das Amostras

Para este trabalho, foram utilizadas amostras de Leptinito do acervo do LACON, oriundas do Mosteiro do São Bento, as quais possuíam forma cúbica regular com aproximadamente 5 cm em cada lado e uma amostra em formato irregular de volume 70,54 cm³ (Figura 1). Estas amostras haviam sido alteradas termicamente em um estudo anterior (SILVA et al., 2023) e adquiriram um estado poroso satisfatório para este trabalho. A composição mineralógica é formada principalmente por quartzo (40%), k-feldspato (30%), plagioclásio (20%), granada (6%) e biotita (3%). Os minerais acessórios presentes são os minerais opacos que perfazem menos de (1%). Como minerais de alteração temos a sericita. Foi possível observar que algumas amostras possuíam coloração avermelhada por oxidação de ferro e coloração mais clara por fraturamento de quartzo (Figura 1). As amostras escolhidas para a aplicação do consolidante, neste trabalho, foram principalmente as amostras com maior porcentagem de porosidade aparente (Figura 1).

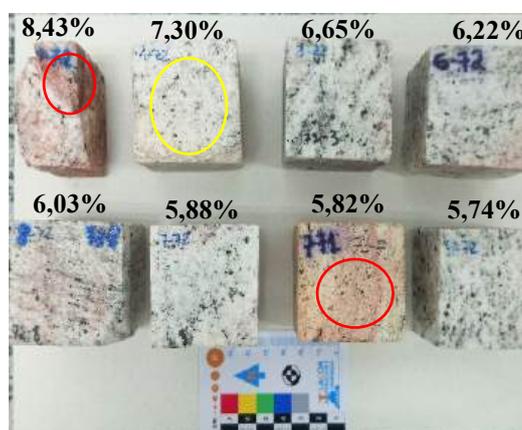


Figura 1: Amostras selecionadas e suas porcentagens de porosidade aparente inicial. Círculo vermelho: coloração avermelhada; Círculo amarelo: coloração clara.

3.2 Análise das Amostras.

As amostras foram caracterizadas quanto a: densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água (NBR 15845-2; ABNT, 2015); absorção de água por capilaridade (EN 15801; BSI, 2013); dureza superficial Leeb, com equipamento *Equotip 3*, da marca Proceq, e sonda tipo D; e cor e brilho com espectrofotômetros *Spectroguide Sphere Gloss*, da marca BYK e *Konica Minolta* (disponibilizado pela Fiocruz), com iluminante D65 e ângulo de observação de 10°. Os resultados de medição da cor são apresentados como pontos no espaço tridimensional do sistema CieLab: Luminosidade (ΔL^*), eixo Z, escala de 0 a 100, (do preto a branco); parâmetro a^* , eixo X, do verde (negativo) ao vermelho (positivo); e parâmetro b^* , eixo Y, do azul (negativo) ao amarelo (positivo). A variação de cor é calculada pela distância entre os pontos nesse espaço (ΔE^*), considerando-se que $\Delta E^* < 1$ é imperceptível pela visão humana (MOKRZYCKI; TATOL, 2011).

3.3 Consolidantes e Aplicação.

Foram utilizados dois consolidantes neste trabalho. O Wacker PRIMER BS3003, uma emulsão que contém uma mistura estabilizada de silanos e siloxanos suscetíveis à hidrólise. Após a aplicação do produto (diluído na proporção 1:11), a emulsão é convertida em uma resina de silicone hidrorrepelente (WACKER, 2024). O outro consolidante foi o Famethyl TEOS 28%, tetraetoxissilano com teor de produto em 28% (DATIQUIM, 2024). Esse consolidante penetra na rocha e preenche seus poros através de um polímero sintético (FORT GONZÁLEZ, 2012).

A aplicação dos consolidantes foi dividida em duas etapas. Para cada etapa foram utilizadas 4 amostras, 2 amostras para cada consolidante, envoltas em filme PVC, deixando livres a face usada para aplicação e sua face paralela. O peso das amostras foi registrado em intervalos de tempo predeterminados, em balança Marte AD5002, nas duas etapas. Na primeira etapa, as amostras foram colocadas sobre um papel molhado com consolidante, absorvendo-o por capilaridade, até o máximo de absorção (aprox. 1h 20') para duas amostras (uma para cada consolidante). Nas outras duas, foi adicionado um período de descanso de 15 minutos entre os tempos de aplicação de 10, 15 e 30 minutos. Na segunda etapa, utilizou-se um pincel de 38 mm de largura umedecido com o produto para aplicá-lo nas quatro amostras restantes, por 90 segundos, com a face de aplicação a 90° da linha horizontal. O processo repetiu-se por 3 vezes com um intervalo de descanso de 15 minutos entre aplicações. As amostras passaram por um processo de cura a temperatura ambiente com 30 dias (aplicação pincel) e 32 dias (aplicação por capilaridade) de duração. Nesse período, as amostras foram pesadas diariamente para medir a evaporação dos produtos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Aplicação do Consolidante e Período de Cura

O consumo dos produtos aplicados foi medido pelo aumento de peso das amostras tratadas ao longo da aplicação. Durante a cura, as amostras foram pesadas diariamente para verificar a perda de produto nesse processo. A Figura 2 ilustra a variação de peso das amostras durante a aplicação e cura dos consolidantes, verificando-se que as perdas por evaporação foram muito altas, permanecendo pouco produto no interior da pedra.

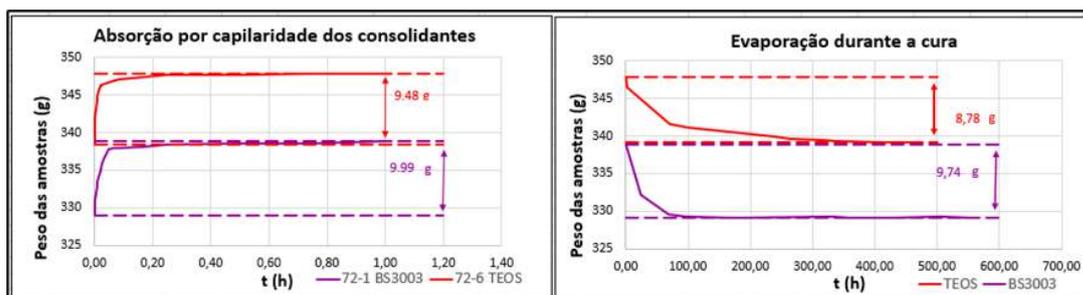


Figura 2: Gráficos de absorção por capilaridade dos consolidantes e evaporação durante a cura.

4.2 Análise de Eficácia dos Produtos

Os resultados da caracterização comparativa estão mostrados no Quadro 1. Pode se observar que apenas metade das amostras tiveram uma pequena redução na porosidade e absorção de água, com valores insatisfatórios para uma efetiva consolidação. Tampouco foi observado aumento da dureza superficial. Este resultado é discordante do obtido com esses mesmos produtos em outras amostras de gnaiss por Leitão et al. (2023), o que pode se dever à diferença na porosidade inicial nas amostras utilizadas (de 5,74% a 8,43% neste trabalho e de 0,98% a 2,99% naquele). Isto também poderia justificar a elevada evaporação durante a cura.

Quanto à cor, houve uma variação total perceptível nas amostras (ΔE^* de 3,32 a 18,55), com maior contribuição da diminuição da luminosidade. A maioria delas ficou mais escura (ΔL^* - 2,87 e -17,44) e apenas uma levemente mais clara que antes da aplicação (amostra 72-8), para a qual também foi registrada redução nas coordenadas cromáticas ($\Delta a^* = -3,17$, algo menos vermelha; $\Delta b^* = -2,40$, algo menos amarela). As amostras que receberam o PRIMER BS3003 tiveram aumento de brilho ($\Delta G > 0$) e 3 das 4 amostras que receberam o TEOS 28% ficaram mais opacas.

Quadro 1: Resultados de caracterização.

Corpo de Prova	72-4 BS3003	72-1 BS3003	72-3 TEOS28%	72-6 TEOS28%	72-8 BS3003	72-7 BS3003	71-7 TEOS28%	72-5 TEOS28%
Porosidade Aparente (%) Inicial	8,43	7,30	6,64	6,21	6,03	5,88	5,85	5,74
Porosidade Aparente (%) Final	9,41	7,36	6,97	6,13	5,72	5,48	5,09	6,01
Absorção de água (%) Inicial	3,60	3,04	2,78	2,62	2,51	2,47	2,38	2,40
Absorção de água (%) Final	4,07	3,06	2,91	2,59	2,39	2,30	2,07	2,52
Densidade Aparente (kg/m ³) Inicial	2.341	2.405	2.393	2.370	2.398	2.383	2.460	2.388
Densidade Aparente (kg/m ³) Final	2.312	2.404	2.395	2.368	2.393	2.381	2.464	2.384
Dureza (HLC) Inicial	426	409	525	577	592	554	385	536
Dureza (HLC) Final	386	409	506	545	553	525	371	530
$\Delta L^*_{2,1}$	-2,84	-8,63	-17,44	-4,90	3,37	-6,20	-6,25	-6,73
$\Delta a^*_{2,1}$	-1,72	0,25	2,24	-0,69	-3,17	-0,29	1,46	-0,01
$\Delta b^*_{2,1}$	-0,22	2,27	5,90	0,97	-2,40	1,30	2,94	1,62
$\Delta E^*_{2,1}$	3,32	8,93	18,55	5,04	5,21	6,34	7,06	6,93
$\Delta G_{2,1}$	0,99	5,83	-0,36	0,29	0,41	3,92	-0,84	-4,25

Os dois produtos reduziram significativamente a absorção capilar das amostras (Figura 3). As maiores reduções ocorreram em amostras consolidadas com o PRIMER BS3003, resultado coerente com sua maior capacidade de hidrorrepelência, de acordo com o fabricante.

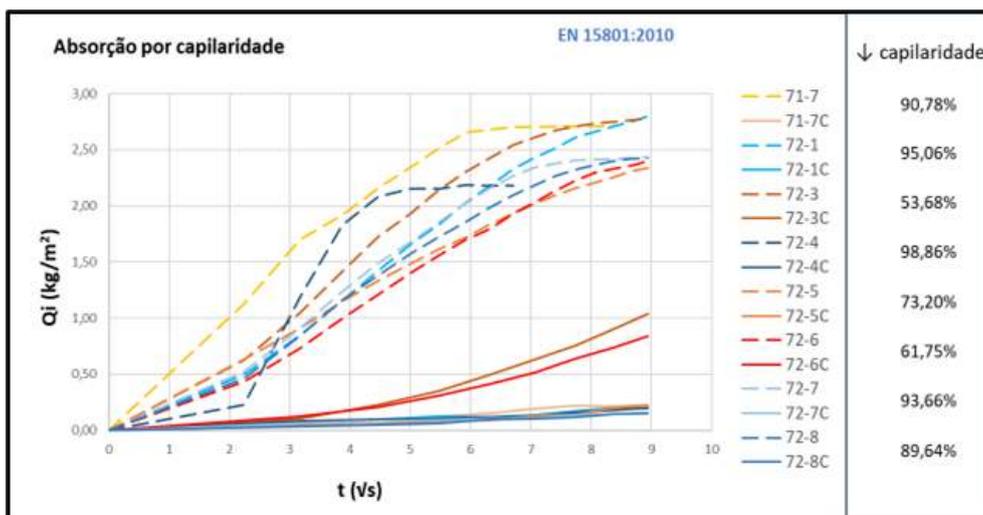


Figura 3: Gráfico comparativo de absorção capilar antes (linha contínua) e após a consolidação (linha tracejada). Tons azuis: PRIMER BS3003 e tons alaranjados: TEOS 28%).

5. CONCLUSÃO

Os resultados indicam que a consolidação não foi eficaz. Não houve aumento da densidade nem diminuição da porosidade aparente e absorção de água, como caberia esperar. A dureza superficial também não foi melhorada com a aplicação dos produtos. Isto indica que, para pedras muito degradadas, com alta porosidade (> 5%), os produtos testados não sejam capazes, em uma única aplicação, de melhorar a coesão dessas rochas. Mesmo com a sutil diferença de cor e brilho, as alterações cromáticas foram brandas no geral, sendo possível perceber apenas mudanças na luminosidade. Por outro lado, ambos os produtos promoveram forte redução da absorção capilar, principalmente o PRIMER BS3003. Sugere-se que sejam feitos novos experimentos com amostras semelhantes, com menor porosidade, testando outros produtos consolidantes e caracterizando os produtos e as amostras consolidadas por meio de microscopia eletrônica e microtomografia, bem como por espectrometria Raman e infravermelha.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CETEM pela infraestrutura e disponibilidade dos equipamentos e ao CNPq pela bolsa de iniciação científica. Ao Bruno Piacesi e ao Roberto Carlos Ribeiro e à equipe LACON pelo apoio, e à Fiocruz por disponibilizar o espectrofotômetro.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15845 - parte 2: Rochas de revestimento - Determinação da densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água, Rio de Janeiro, 2015, 8p.

BSI - British Standards Institution. EN 15801. Conservation of cultural property. Test methods. Determination of water absorption by capillarity. Londres, 2013,13p.

DATIQUIM. Silicato - Siliethyl TS28. Datiquim-Produtos Químicos, 2024. Disponível em: <<https://www.datiquim.com.br/produtos/silicatos/siliethyl-ts28>> Acesso em: 30 jun..2024.

FORT GONZÁLEZ, R. Tratamientos de conservación y restauración de geomateriales: tratamientos de consolidación e hidrofugación. Madrid, 2012, pp. 125-132.

LEITÃO, F.D.S.; CASTRO, N.F.; RIBEIRO, R.C.D. Avaliação de produtos de tratamento para pedras do patrimônio. In: ANAIS DA JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 31. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2023. p. 67-71.

MOKRZYCKI, W.S.; TATOL, M. Colour difference ΔE survey. *Mach. Graph. Vis*, vol. 20, n. 4, 2011. pp. 383-411.

SILVA, R.E.C.D.; CASTRO, N.F.; PIACESE, B.F.C.; RIBEIRO, R.C.D.C.; SANTOS, J.M.D.S. Investigation of the effects of fire on stone materials: the Rio de Janeiro case. *7th Global Stone Congress*, 2023. p 277-233.

WACKER. Silres BS3003. Wacker Chemie AG, 2024. Disponível em: <https://www.wacker.com/h/en-us/silanes-siloxanes-silicates/silane-emulsions/silres-bs-3003/p/000010608>; Acesso em: 30 jun. 2024.

IMPLEMENTAÇÃO DE UM SISTEMA DE TRANSPARÊNCIA PARA A CFEM: ANÁLISE COMPARATIVA E PROPOSTA DE MELHORIA

IMPLEMENTATION OF A TRANSPARENCY SYSTEM FOR CFEM: COMPARATIVE ANALYSIS AND IMPROVEMENT PROPOSAL

Kevin Delinsk Bomfim Stadler

Aluno de Graduação de Licenciatura em Física. 2º período
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: Setembro de 2023 a agosto de 2024
kstadler.fis@ufrj.br

Fábio Giusti Azevedo de Britto

Orientador, Geógrafo, D.Sc.
fgbritto@cetem.gov.br

Layza da Rocha Soares

Coorientadora, Economista, D.Sc.
lsores@cetem.gov.br

RESUMO

O propósito desta pesquisa é apresentar uma proposta para a implementação de um sistema de transparência sobre a arrecadação da Compensação Financeira pela Exploração de Recursos Minerais (CFEM), alinhado às melhores práticas internacionais. O objetivo é aprimorar a gestão pública e promover uma governança mais justa e eficiente no setor mineral brasileiro. Para tanto, foi realizada uma análise dos dados disponíveis sobre a CFEM e uma comparação com práticas internacionais de transparência. Os métodos utilizados incluíram a revisão de literatura e estudos de caso de plataformas de transparência bem-sucedidas. Com base em Giusti et al. (2023), dos 30 municípios que mais recolheram a CFEM entre 2019 e 2021, apesar das melhorias ocorridas na disponibilização de dados orçamentários, nenhum apresentou LOA que atingiu o nível de transparência mais elevado, indicando uma falha sistemática na promoção de uma gestão transparente dos recursos provenientes da CFEM. Portanto, a implementação de um sistema de transparência padronizado e integrado, inspirado em boas práticas internacionais, pode ser essencial para melhorar a gestão dos recursos da CFEM no Brasil de acordo com as regulamentações legais. Essas medidas visam construir uma governança mais justa e eficiente no setor mineral do Brasil.

Palavras-chave: CFEM, transparência, acessibilidade.

ABSTRACT

The purpose of this research is to present a proposal for the implementation of a transparency system regarding the collection of the Financial Compensation for the Exploitation of Mineral Resources (CFEM), aligned with international best practices. The objective is to improve public management and promote fairer and more efficient governance in the Brazilian mineral sector. To this end, an analysis of the available data on CFEM was conducted, along with a comparison with international transparency practices. The methods used included a literature review and case studies of successful transparency platforms. Based on Giusti et al. (2023), out of the 30 municipalities that collected the most CFEM between 2019 and 2021, despite improvements in the availability of budgetary data, none achieved the highest level of transparency in their LOA, indicating a systematic failure in promoting transparent management of CFEM resources. Therefore, the implementation of a standardized and integrated transparency system, inspired by international best practices, may be essential to improve the management of CFEM resources in Brazil in accordance with legal regulations. These measures aim to build fairer and more efficient governance in Brazil's mineral sector.

Keywords: CFEM, Transparency, accessibility.

1. INTRODUÇÃO

A CFEM (Compensação Financeira pela Exploração Mineral) corresponde ao pagamento feito à União pelas mineradoras, com base na autorização de exploração dos recursos minerais em determinado local, regulamentada pelas leis 7.990 de 1989, 8.001 de 1990 e 13.540 de 2017, as quais estabelecem que devem ser públicas as informações sobre a aplicação do recurso destinado aos municípios beneficiados (BRASIL, 1990). Giusti et al. (2023), analisaram as Leis Orçamentárias Anuais (LOAs) de 2019 a 2021 dos 30 principais municípios que mais arrecadaram CFEM. Os autores estabeleceram critérios de transparência de 1 a 4, sendo o nível 4 o ideal conforme exigido pela legislação. Através de dados fornecidos pela ANM, os autores identificaram que houve uma melhoria significativa de 2019 para 2021 no grau de transparência quanto às informações orçamentárias relativas à CFEM. Do total, apenas 38% dos municípios da amostra atendem aos critérios mais básicos de transparência do orçamento público, como publicação periódica de dados e clareza na apresentação das informações. No entanto, nenhum município alcançou o nível 4, que representa o cumprimento integral dos critérios de transparência exigidos. Dessa forma verifica-se que essas informações relativas a CFEM não são divulgadas de forma eficiente, dificultando a realização de um debate público sobre a arrecadação, pois, para melhor compreensão desses gastos públicos, é necessário a análise aprofundada de microdados das LOAs que, ainda sim, são pouco esclarecedoras. Sem contar, as informações relativas aos gastos realizados com os recursos provenientes da CFEM, que são ainda mais difíceis de se verificar. A transparência na gestão de recursos naturais e públicos é um tema de crescente importância global, refletido em iniciativas como a Iniciativa para a Transparência das Indústrias Extrativas (EITI - U.S. DEPARTMENT OF STATE, 2024) e parcerias internacionais como o Open Government Partnership (OGP - BRASIL, 2024). Essas iniciativas promovem a divulgação de dados, a participação cidadã e a responsabilização governamental, elementos essenciais para a construção de uma governança pública eficaz e democrática. Nesse sentido, essas experiências de sistemas de transparência mais aprimorados de outras nações, podem servir como orientação para o desenvolvimento de práticas e tecnologias a serem aplicadas à gestão da CFEM.

2. OBJETIVO

A proposta visa não apenas aumentar a visibilidade e o controle sobre a arrecadação e aplicação dos recursos públicos, mas também fortalecer a confiança pública e promover o desenvolvimento sustentável das regiões afetadas pela mineração. Em suma, este estudo propõe-se a fornecer uma proposta para a implementação de um sistema de transparência da CFEM, alinhado às melhores práticas internacionais, com o objetivo de aprimorar a gestão pública e promover uma governança mais justa e eficiente da renda proveniente do setor mineral brasileiro.

3. METODOLOGIA

3.1 Panorama Geral Quanto à Disponibilidade dos Dados Sobre a CFEM

Para atingir o objetivo proposto deste estudo, é identificado, inicialmente, o modo de disponibilização dos dados sobre a CFEM pelos municípios beneficiados, comparando os formatos e a estrutura das informações, se ocorre discrepâncias e falta de padronização. Como principais referências são utilizados os estudos de Green e Giusti (2021) e Giusti et al. (2023).

Posteriormente, apresenta-se o grau de transparência através da análise das fontes de dados públicas disponíveis, como sites oficiais de municípios, portais de transparência e relatórios financeiros. De modo comparativo, essa verificação também é realizada para outros países, como os Estados Unidos, para, assim, desenvolver métricas para avaliar a transparência, como acessibilidade, clareza das informações e facilidade de navegação nas plataformas.

3.2 Análise dos Dados do Artigo: “Transparency in the Planning for the Use of Mining Royalties in Brazilian Municipalities”

Para melhor compreensão da transparência da CFEM, foram extraídos informações chave acerca dos municípios, principais indicadores de transparência e os resultados obtidos. Na análise de sistemas de transparência de referência, foram identificados sistemas em diferentes áreas, como portais governamentais, plataformas de fiscalização financeira e sistemas de crowdsourcing, priorizando aqueles com reconhecimento internacional, eficácia comprovada e aplicabilidade ao contexto brasileiro.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A investigação sobre a transparência no uso da Compensação Financeira pela Exploração de Recursos Minerais (CFEM) nos principais municípios mineradores do Brasil revelou várias falhas e inconsistências. Conforme o estudo "*Transparency in the planning for the use of mining royalties in Brazilian municipalities*", foram examinados 30 municípios. No entanto, a análise revelou sérias deficiências na disponibilidade e na qualidade das Leis Orçamentárias Anuais (LOAs). Para os anos de 2019 e 2020, das 60 LOAs que deveriam estar disponíveis nos sites oficiais das prefeituras e câmaras municipais, 10% não foram localizadas. Dos documentos encontrados, 40% não apresentavam a estrutura e o conteúdo apropriados para uma LOA. Essas LOAs não continham informações cruciais, como dados financeiros relacionados à CFEM, tanto nas receitas quanto nas despesas previstas, onde, a análise dos níveis de transparência revelou que nenhuma LOA atingiu o nível 4, que representa total transparência na gestão dos recursos da CFEM. Mesmo o nível 3, considerado um padrão básico de clareza e acessibilidade na apresentação dos dados públicos, não foi alcançado por nenhum documento analisado (GREEN; GIUSTI, 2021). A falta desses documentos e informações essenciais para o planejamento financeiro indica uma grave falta de transparência e comprometimento com a gestão pública, que compromete a capacidade de monitorar e compreender a utilização dos recursos da CFEM, dificultando a avaliação da eficiência e justiça na administração desses fundos e evidencia uma falha sistemática na promoção de uma governança justa e eficiente no setor mineral brasileiro.

A partir das informações explicitadas anteriormente, tomaremos como exemplo o site USASpending.gov, operado pelo governo dos Estados Unidos, que é uma plataforma de transparência financeira que disponibiliza ao público detalhes sobre os gastos federais. A sua eficácia reside na sua capacidade de integrar dados detalhados e acessíveis, oferecendo um exemplo de como a transparência pode ser implementada eficientemente. A plataforma permite aos cidadãos acompanhar em tempo real como e onde os fundos públicos são gastos, promovendo uma governança aberta e responsável.



Figura 1: Resultado de busca no USASpending demonstrando o total gasto em cada condado dos EUA.

Outro exemplo é o site IPaidABribe.com, é uma iniciativa de combate à corrupção que permite aos cidadãos reportar incidentes de suborno de maneira anônima. Este mecanismo de crowdsourcing se mostrou eficaz na Índia e em outros países onde foi implementado, como Grécia, Quênia, Zimbábue, Paquistão, África do Sul, Ucrânia e Tunísia, ao fornecer uma plataforma para denunciar e monitorar práticas corruptas.

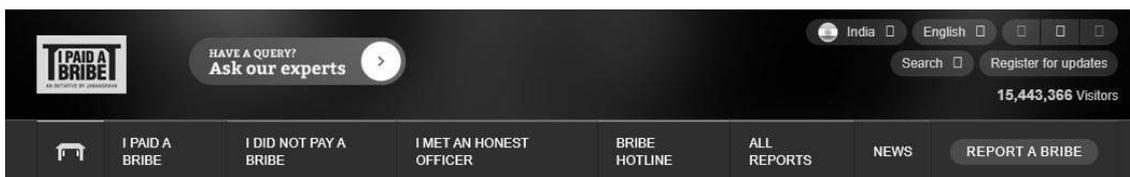


Figura 2: Página inicial do site IPaidABribe que mostra o acesso de mais de 15 milhões de visitantes, à direita.

O portal da transparência de Maricá é um exemplo relevante de transparência local no Brasil. Este portal oferece uma vasta gama de informações sobre receitas, despesas, contratos e outros aspectos da gestão pública municipal.



Figura 3: Seção do portal da transparência de Maricá que mostra todas despesas de 2024

Esses três exemplos apresentados possuem características que combinadas podem ser significativas para desenvolver um portal de transparência da CFEM que seja abrangente, interativo e acessível, promovendo uma gestão pública mais eficiente e justa.

5. CONCLUSÃO

Os resultados demonstram que, para alcançar uma gestão mais transparente e eficiente dos recursos da CFEM, é essencial a implementação de sistemas padronizados e integrados que sigam as melhores práticas, inclusive internacionais. Se aplicado ao contexto da CFEM, um sistema que pudesse centralizar e padronizar os dados financeiros, que permita a coleta de informações de base sobre a aplicação inadequada dos recursos, incentivando a responsabilidade através da participação ativa da sociedade civil e que ofereça dados financeiros detalhados e acessíveis sobre a CFEM, melhoraria significativamente a transparência e a compreensão pública sobre a utilização desses recursos e facilitaria o monitoramento e a análise por parte dos cidadãos e órgãos fiscalizadores, visando assim construir uma base sólida para uma governança mais justa e eficiente no setor mineral brasileiro, promovendo transparência e a integridade na gestão dos recursos da CFEM.

6. AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha sincera gratidão ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro através da bolsa de iniciação científica, que foi fundamental para a realização deste estudo. Agradeço aos pesquisadores, Fábio Giusti e Layza Soares pelas orientações para o respectivo trabalho. Por fim, gostaria de agradecer à Maria Green e aos pesquisadores do NetMin pela colaboração.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL. Constituição da República Federativa do Brasil de 1988. Brasília: Presidência da República, 1988.

BRASIL. Entenda a OGP. In: Controladoria-Geral da União. Disponível em: <<https://www.gov.br/cgu/pt-br/governo-aberto/a-ogp/entenda-a-ogp>>. Acesso em 19 de Jul. 2024.

EITI. *Extractive Industries Transparency Initiative*, 2024. *Our Mission*. Disponível em: <<https://eiti.org/our-mission>>. Acesso em 19 de Jun. 2024.

GIUSTI, F.; GREEN, M.P.P.; LINS, F.F.; CASTRO, F.F.; MARIZ E MIRANDA, F.S. *Transparency in the planning for the use of mining royalties in Brazilian municipalities. The Extractive Industries and Society*, vol. 16, dez. 2023.

GOVERNO DOS ESTADOS UNIDOS. *USA Spending*, 2024. Pesquisa avançada. Disponível em: <<https://www.usaspending.gov/search>>. Acesso em 15 de Jun. de 2024.

GREEN, M.P.L.; GIUSTI, F. Transparência no uso da Compensação Financeira pela Exploração Mineral nos maiores municípios mineradores no Brasil. In: X Jornada de Programa de Capacitação Institucional, 24 e 25, 2021, Rio de Janeiro

JANAAGRAHA. *I Paid A Bribe*, 2024. Página Inicial. Disponível em: <<https://www.ipaidabribe.com/en#gsc.tab=0>>. Acesso em 17 de Jun. de 2024.

OGP. *Open Government Partnership*, 2024. *Who We Are*. Disponível em: <<https://www.opengovpartnership.org/about/who-we-are/>>. Acesso em: 19 de Jun. de 2024.

PREFEITURA MUNICIPAL DE MARICÁ. Transparência Maricá, 2024. Seção PPA - LOA - LDO. Disponível em: <http://ecidadeonline.marica.rj.gov.br/e-cidade_transparencia_inte/>. Acesso em 17 de Jun. de 2024.

U.S DEPARTMENT OF STATE. *Extractive Industries Transparency Initiative (EITI)*, 2024. Disponível em: <<https://www.state.gov/extractive-industries-transparency-initiative-eiti/>>. Acesso em 19 de Jul. 2024.

VARIABILIDADE DE RESÍDUOS E RESINAS NA PRODUÇÃO SUSTENTÁVEL DE ROCHAS AGLOMERADAS: UMA ANÁLISE DOS PROCESSOS E ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

VARIABILITY OF WASTE AND RESINS IN THE SUSTAINBLE PRODUCTION OF AGGLOMERATED STONES: AN ANALYSIS OF PROCESSES AND CHARACTERIZATION TESTS

Lahís Menon de Almeida

Aluna de Graduação da Engenharia de Minas, 10º período

Instituto Federal do Espírito Santo

Período bolsa iniciação científica FAPES: setembro de 2023 a agosto de 2024

lahismenon18@gmail.com

Mônica Castoldi Borlini Gadioli

Orientadora, Engenheira Química, D.Sc.

mborlini@cetem.gov.br

Mariane Costalonga de Aguiar

Coorientadora, Química, D.Sc.

maguiar@cetem.gov.br

RESUMO

As rochas ornamentais desempenham um papel significativo no setor de mineração do Brasil. O país, com sua vasta extensão territorial e diversidade geológica, possui uma ampla variedade dessas rochas, posicionando-se como um dos maiores produtores de rochas ornamentais do mundo. O estado do Espírito Santo por sua vez é um importante polo na produção e exportação de rochas ornamentais contribuindo significativamente para a economia regional e nacional. No entanto, a geração de resíduos durante o processo é um desafio. As rochas aglomeradas surgem como uma alternativa ecologicamente viável para utilizar esses resíduos, trazendo vantagens tanto ambientais quanto econômicas. Dessa forma, objetivo deste estudo foi analisar a variabilidade de resíduos e resina na produção de rochas aglomeradas, visando avaliar as propriedades físicas e mecânicas por meio de ensaios de caracterização tecnológica. Foram produzidas rochas aglomeradas de 200 x 200 mm com resíduos de quartzito, granito e mármore e com resinas epóxi e PUV, o que resultou em seis combinações de resíduo com resina. Posteriormente, foram realizados ensaios de densidade, absorção de água, porosidade, resistência à flexão 3 pontos e impacto de corpo duro. Os resultados indicaram que a rocha aglomerada produzida apresentou viabilidade técnica para ser utilizada como revestimento no setor de construção civil. Além disso, o aproveitamento desses resíduos pode contribuir significativamente para a minimização do impacto ambiental, uma vez que são gerados em ordem de milhões de toneladas.

Palavras-chave: rochas aglomeradas, resina, caracterização tecnológica.

ABSTRACT

Ornamental stones play a significant role in Brazil's mining sector. The country, with its vast territorial extension and geological diversity, has a wide variety of these stones, positioning itself as one of the largest producers of ornamental stones in the world. The state of Espírito Santo, in turn, is an important hub in the production and export of ornamental stones, contributing significantly to the regional and national economy. However, generating waste during the process is a challenge. Agglomerated stones emerge as an ecologically viable alternative for using this waste, bringing both environmental and economic advantages. Therefore, the objective of this study was to analyze the variability of waste and resin in the production of agglomerated stones, aiming to evaluate the physical and mechanical properties

through technological characterization tests. Agglomerated stones measuring 200 x 200 mm were produced with quartzite, granite and marble waste and with epoxy and PUV resins, which resulted in six combinations of waste with resin. Subsequently, density, water absorption, porosity, 3-point flexural strength and impact resistance were carried out. The results indicated that the agglomerated stone produced presented technical feasibility to be used as a coating in the civil construction sector. Furthermore, the use of this waste can significantly contribute to minimizing environmental impact, as it is generated in the order of millions of tons.

Keywords: agglomerated stones, resin, technological characterization.

1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação global com as questões ambientais, como o uso sustentável dos recursos e a adequada gestão dos resíduos das atividades industriais, tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias avançadas, envolvendo práticas que visam minimizar o impacto ambiental da extração e o processamento das rochas ornamentais. Um exemplo é a utilização do método de vibro-termo-compressão a vácuo que se aplicada na produção de rochas aglomeradas. Estas iniciativas espelham o modelo de Economia Circular, na qual os materiais são reutilizados, recuperados e reciclados, resultando num ciclo fechado e desperdício zero. (GADIOLI, et al. 2023).

As rochas ornamentais são uma parte significativa do setor de mineração do Brasil. O país possui uma ampla variedade devido a sua vasta extensão territorial e diversidade geológica, que são amplamente utilizadas na construção civil, decoração e design de interiores. O estado do Espírito Santo é um importante polo na produção e exportação de rochas ornamentais contribuindo significativamente para a economia regional e nacional. (ABIROCHAS, 2024).

Um desafio enfrentado na fabricação de rochas ornamentais é a geração de resíduos. Calcula-se que no Brasil, sejam produzidas cerca de 22 (Mt) de resíduos, divididos em aproximadamente 20 Mt de resíduos mais volumosos provenientes das pedreiras e 2,5 Mt de resíduos mais finos provenientes das indústrias. (VIDAL, et al. 2014). Em um maciço rochoso de 30 m³, são aproveitados apenas 10 m³ em forma de bloco, o restante é armazenado na forma de resíduos. Esses resíduos geralmente consistem em blocos que não atendem aos padrões, apresentando formas irregulares e com defeitos, fragmentos de rochas e casqueiros. (VIDAL, et al. 2014).

A produção de rochas aglomeradas emerge como uma alternativa sustentável diante da crescente preocupação com questões ambientais, especialmente no que diz respeito ao uso responsável dos recursos naturais e à gestão adequada dos resíduos industriais. Tecnologias avançadas, como o método de vibro-termo-compressão a vácuo aplicado na produção dessas rochas, representam um passo importante na redução do impacto ambiental associado à extração e processamento de rochas ornamentais. Desse modo ao adotar essa abordagem, a indústria de rochas ornamentais não apenas atende às demandas do mercado, mas também contribui para a preservação do meio ambiente, alinhando-se aos objetivos de sustentabilidade global.

2. OBJETIVO

O objetivo deste estudo foi analisar a variabilidade de resíduos e resina na produção de rochas aglomeradas, visando avaliar as propriedades físicas e mecânicas por meio de ensaios de caracterização tecnológica.

3. METODOLOGIA

Para a fabricação das rochas aglomeradas foram utilizados como agregado natural resíduo de quartzito, granito e mármore, oriundos do beneficiamento primário (esquadrejamento dos blocos) e resíduos da serragem de blocos, por meio da tecnologia de tear multifio, denominado como FiBRO. O material utilizado foi britado, moído e peneirado para a obtenção de partículas

grossas (0,063 mm de diâmetro até 0,053 mm), médias (0,053 mm de diâmetro até 0,044 mm) e finas (diâmetro menor do que 0,044 mm).

Foram utilizados dois tipos de resina: Epóxi e resina poliuretano vegetal (PUV) oriunda do óleo de mamona

3.1 Produção das Rochas Aglomeradas

Foram produzidas rochas aglomeradas com 90% em massa de resíduos (66,6% de partículas grossas, 16,66% de partículas médias e 16,66% de partículas finas) e 10% de resina.

Foram realizadas 6 (seis) combinações de resíduo com resina, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: combinações das rochas aglomeradas produzidas.

Combinações das rochas aglomeradas produzidas						
	1	2	3	4	5	6
RESÍDUO	Quartzito	Granito	Mármore	Quartzito	Granito	Mármore
RESINA	Epóxi	Epóxi	Epóxi	PUV	PUV	PUV

O resíduo foi despejado no misturador juntamente com a resina para ser homogeneizado. Em seguida, a mistura foi posta em um molde e encaminhada à prensa, onde permaneceu por 20 minutos em uma temperatura de 100°C (para resina Epóxi) e 40 minutos em uma temperatura de 60°C (para resina PUV) para compactação dos grãos, pelo método de vibro-termo-compressão a vácuo. A prensa utilizada produz placas de rochas aglomeradas em uma dimensão de 200 x 200 mm. Após as placas serem compactadas e retirada da prensa, foi realizado a pós-cura. A placa foi colocada em uma estufa para a realização da pós-cura da resina durante um período de 5 (cinco) horas à 60°C (para resina Epóxi) e 4 (quatro) dias, sendo 3 (três) dias à 60°C e 1 (um) dia à 80°C (para resina PUV).

3.2 Execução dos ensaios de Índices Físicos, Resistência à Flexão e Resistência ao Impacto de corpo duro

Foram realizados os ensaios de densidade aparente, absorção de água e porosidade nas rochas aglomeradas produzidas, de acordo com a norma EN 14617-1 (AENOR, 2013), utilizando corpos de prova de 50 mm x 50 mm.

O ensaio de resistência à flexão 3 (três) pontos foi executado de acordo com a norma EN 14617-2 (AENOR, 2016). Foram usados corpos de prova com dimensões de 200 mm x 50 mm e espessura conforme os métodos de produção.

Por fim, foi realizado o ensaio de resistência ao impacto de corpo duro definido pela norma EN 14617-9 (AENOR, 2005). Foram utilizados corpos de prova com dimensões de 200 mm x 200 mm e espessura segundo os métodos de produção.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os resultados dos ensaios de caracterização tecnológica: Índices físicos, resistência à flexão e resistência ao impacto de corpo duro das rochas aglomeradas produzidas.

Tabela 2: Ensaios de caracterização tecnológica das rochas aglomeradas produzidas.

COMBINAÇÕES DAS ROCHAS AGLOMERADAS PRODUZIDAS						
	1	2	3	4	5	6
RESÍDUO	Quartzito	Granito	Mármore	Quartzito	Granito	Mármore
RESINA	Epóxi	Epóxi	Epóxi	PUV	PUV	PUV
ÍNDICES FÍSICOS						
Densidade Aparente (kg/m ³)	2176±30,59	2385±29,06	2417±32,43	2100±45,68	2350±49,68	2379±54,81
Porosidade Aparente (%)	0,49±0,13	0,64±0,29	0,32±0,13	0,64±0,21	0,75±0,22	0,24±0,09
Absorção de Água (%)	0,23±0,06	0,27±0,12	0,13±0,05	0,30±0,10	0,31±0,09	0,10±0,04
RESISTÊNCIA MECÂNICA						
Resistência à Flexão (MPa)	23,13±2,62	21,13±1,69	18,32±1,57	13,67±1,32	11,29±2,87	16,15±2,04
	1	2	3	4	5	6
	Quartzito	Granito	Mármore	Quartzito	Granito	Mármore
	Epóxi	Epóxi	Epóxi	PUV	PUV	PUV
	C1 - 0,56 Ruptura	C1 - 0,61 Ruptura	C1 - 0,46 Ruptura	C1 - 0,76 Fissura	C1 - 0,81 Ruptura	C1 - 0,61 Fissura
	C2 - 0,51 Ruptura	C2 - 0,61 Ruptura	C2 - 0,46 Ruptura	C2 - 0,81 Fissura	C2 - 1,11 Fissura	C2 - 0,61 Fissura
Resistência ao Impacto de corpo duro (m)	C3 - 0,46 Fissura	C3 - 0,66 Fissura	C3 - 0,51 Fissura	C3 - 0,86 Fissura	C3 - 0,86 Fissura	C3 - 0,71 Fissura
	C4 - 0,46 Fissura	C4 - 0,51 Fissura	C4 - 0,46 Fissura	C4 - 0,76 Fissura	C4 - 0,76 Fissura	C4 - 0,61 Fissura
	C4 - 0,46 Fissura	C4 - 0,51 Fissura	C4 - 0,46 Fissura	C4 - 0,76 Fissura	C4 - 0,76 Fissura	C4 - 0,61 Fissura

Os resultados encontrados na Tabela 2 indicam que a densidade aparente, absorção de água, porosidade, resistência à flexão e resistência ao impacto de corpo duro variam de acordo com os tipos de resíduos e resinas empregados.

De acordo com a ABNT 15844 (2015) e o Guia de Aplicação de Rochas em Revestimentos (CHIODI FILHO, 2009), a densidade aparente da rocha natural deve ser maior que 2,550 g/cm³. Na rocha produzida, a densidade foi menor devido à baixa densidade da resina, resultando em uma rocha mais leve, mas ainda com propriedades ótimas.

Segundo a ABNT 15844 (2015), a absorção de água deve ser menor que 0,4% e a porosidade menor que 1,0%. Todas as rochas fabricadas atenderam aos parâmetros estabelecidos pela norma, ou seja, possuem baixa porosidade, o que indica poucos espaços vazios entre os grãos e resulta em uma estrutura homogênea. Esses resultados demonstram que as rochas são adequadas para aplicação, atendendo aos requisitos de aplicabilidade. Além disso, conforme o Guia de Aplicação de Rochas em Revestimentos (CHIODI FILHO, 2009), as rochas produzidas são classificadas como rochas de alta qualidade.

De acordo com a ABNT 15844 (2015) a resistência à flexão em 3 pontos deve ser maior que 10 MPa. Todas as rochas produzidas atendem a este requisito, superando o valor estipulado pela norma. Conforme o Guia de Aplicação de Rochas em Revestimento (CHIODI FILHO, 2009), os valores de resistência encontrados classificam essas rochas como média a muito alta qualidade.

Os resultados de resistência ao impacto de corpo duro indicam as distâncias nas quais os corpos de prova, denominados C1, C2, C3 e C4, apresentaram fissuras e/ou rupturas. Segundo a ABNT 15844 (2015), a resistência ao impacto deve ser maior que 0,3 m. Observou-se que todas as rochas tiveram fissuras ou rupturas e foram rompidas acima dessa metragem, atendendo, portanto, aos valores estipulados pela norma. Além disso, conforme o Guia de Aplicação de Rochas em Revestimento (CHIODI FILHO, 2009), a resistência ao impacto das rochas

aglomeradas produzidas variou de baixa a muito alta qualidade, demonstrando que o trabalho alcança os objetivos propostos.

Nota-se também que as rochas produzidas com resina Epóxi apresentaram resultados melhores do que as produzidas com resina PUV. As indústrias geralmente utilizam resina Epóxi ou Poliéster para a produção de rochas aglomeradas em escala industrial. Embora as rochas produzidas com resina PUV tenham mostrado resultados inferiores, todas atenderam aos requisitos estipulados pelas normas, ou seja, a resina PUV é uma alternativa para a fabricação de um produto totalmente ecoeficiente, pois é atóxica, diferentemente das resinas normalmente utilizadas pelas indústrias.

5. CONCLUSÃO

Conclui-se que os resíduos e resinas utilizados foram capazes de contribuir significativamente para a produção das rochas aglomeradas, resultando em materiais de alta qualidade, atendendo às exigências técnicas e normativas. No entanto, o presente estudo utilizou a resina PUV, derivada do óleo de mamona, uma resina atóxica e isenta de solventes. Essa resina cumpre com os requisitos de qualidade e aplicabilidade, exercendo o mesmo papel que as resinas utilizadas na produção industrial, demonstrando seu potencial como uma alternativa mais ecoeficiente. Sendo assim, a utilização da resina PUV para criação de novos compósitos é uma alternativa que contribui para sustentabilidade, onde 90% em massa de resíduos são aproveitados. Ou seja, a variabilidade da composição das rochas contribui para uma economia circular, além de obter um produto comercialmente competitivo.

6. AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo – FAPES, pelo apoio financeiro e bolsa concedida (635/2023 P 2023 - N5DFT). Expresso minha gratidão à minha orientadora Monica Castoldi Borlini Gadioli e a pesquisadora Mariane Costalonga de Aguiar pelo seu apoio inestimável e orientação ao longo deste trabalho. Sua dedicação, conhecimento e paciência foram fundamentais para o desenvolvimento deste artigo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIROCHAS – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS - Balanço do setor brasileiro de rochas ornamentais e de revestimento em 2023.

AENOR – ASSOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. UNEEM 14617 – Piedra aglomerada. Métodos de ensayo. Parte 1: Determinación de la densidad aparente y la absorción de agua, 2013.

AENOR – ASSOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. UNEEM 14617 - Piedra aglomerada. Métodos de ensayo. Parte 2: Determinación de la resistencia a flexión, 2016.

AENOR – ASSOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. UNEEM 14617 - Piedra aglomerada. Métodos de ensayo. Parte 9: Determinación de la resistencia al impacto, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Rochas para revestimento – Requisitos para granitos. NBR 15.844. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

GADIOLI, M. C., AGRIZZI, C. P., DE AGUIAR, M. C., LIMA, R. M., PEDRUZZI, A. D., & RIBEIRO, C. E. (2023). Evaluation of the contents of ornamentals stones wastes and vegetable polyurethane resin in the production of engineered stones. *Journal of building engineering*, 78, 107594.

FILHO, C.C.; RODRIGUES, E. de P. Guia de aplicação de rochas em revestimentos. Projeto Bula. São Paulo: Abirochas, 2009.

VIDAL, F.W.H., AZEVEDO, H.C.A., CASTRO, N.F. Tecnologia de Rochas Ornamentais: Pesquisa, Lavra e Beneficiamento, Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Rio de Janeiro, 2014.

COMPÓSITOS BIODEGRADÁVEL DE PHBV COM RESÍDUO DE VARVITO A SER APLICADO COMO EMBALAGEM DE HORTIFRUTIGRANJEIROS

BIODEGRADABLE COMPOSITE OF PHBV WITH VARVITE RESIDUE TO BE USED AS FRUIT PACKAGING

Laura Oliveira Gomes

Aluna de Engenharia de Materiais, 7º período, UFRJ
Período PIBIC CETEM: outubro de 2022 a julho de 2023
lauraoliv.g@poli.ufrj.br

Marceli do Nascimento da Conceição

Orientadora, Bacharel em Química, D.Sc.
mconceicao@cetem.gov.br

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

Co-orientador, Eng. Químico, D.Sc.
rcarlos@cetem.gov.br

RESUMO

Muito se discute sobre a necessidade da sustentabilidade, principalmente com relação à produção de embalagens plásticas, um dos maiores poluentes presentes na atualidade. Devido à grande estabilidade do material, os plásticos de modo geral podem levar centenas de anos para se decompor por completo, o que acarreta terríveis consequências para o ecossistema. Como consequência, pesquisas vêm sendo feitas para elaboração de tecnologias que mitiguem o impacto causado pelos resíduos plásticos no meio ambiente. Dentre estas inovações, uma interessante alternativa é o uso de resíduos minerais como enriquecimento no compósito, já que estes, quando em degradação no solo, liberam nutrientes, promovendo a recuperação de áreas degradadas e a melhoria da fertilidade do solo. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de compósito biodegradável para fabricação de embalagens de frutas, utilizando resíduo de varvito na matriz do polímero poli (3-hidroxitirato-co-3-hidroxiadato) (PHBV). Para tal, utilizou-se PHBV e resíduo fino da extração do varvito nas concentrações de 2% 4% e 10%, em massa, para produção do compósito. Foram realizadas análise reológica, DSC, FTIR, ensaio de tração e flexão, as quais corroboram a viabilidade de produção de um material biodegradável com resíduo mineral de varvito, em concentrações de 4 a 10%, com aprimoramento na processabilidade e cumprindo o propósito sustentável do projeto, a partir da composição e estrutura do resíduo, que favorece sua degradação em meio favorável a compostagem do material.

ABSTRACT

Much is discussed about the need for sustainability, especially regarding the production of plastic packaging, one of the biggest pollutants today. Due to the material's great stability, plastics in general can take hundreds of years to fully decompose, which has terrible consequences for the ecosystem. As a result, research is being conducted to develop technologies that mitigate the impact of plastic waste on the environment. Among these innovations, an interesting alternative is the use of mineral residues as enrichment in the composite, since these, when degrading in the soil, release nutrients, promoting the recovery of degraded areas and improving soil fertility. In this context, the objective of this research was the development of a biodegradable composite for fruit packaging, using varvito residue in the poly(3-hydroxy butyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) polymer matrix. For this purpose, PHBV and fine varvito extraction residue were used at concentrations of 2%, 4%, and 10% by weight to produce the composite. Rheological analysis, DSC, FTIR, tensile and flexural tests were performed, which corroborate the feasibility of producing a biodegradable material with Varvito mineral residue at concentrations of 4% to 10%, with improved processability and fulfilling the sustainable purpose of the project, based on the composition and structure of the residue, which favors its degradation in a medium conducive to material composting.

1. INTRODUÇÃO

Encontrar alternativas sustentáveis para embalagens plásticas é uma tarefa crucial atualmente, pois seu impacto ambiental negativo é significativo. Segundo estudo realizado pelo Fundo Mundial para a Natureza (WWF, 2021), o Brasil é o 4º maior produtor de lixo plástico, reciclando apenas 1%. Segundo as previsões de um estudo realizado pelo Fórum de Davos, haverá, em 2050, mais plástico nos oceanos do que peixes, situação que é reforçada pelo fato que é muito comum que embalagens plásticas sejam utilizadas somente uma única vez e na sequência se tornem resíduo plástico, estes representam quase 6 bilhões de toneladas do lixo produzido entre 1950 a 2015, segundo Reuters Graphics. Portanto, a busca por alternativas sustentáveis é indispensável. Polímeros biodegradáveis surgem como uma solução promissora, oferecendo os mesmos benefícios das embalagens plásticas tradicionais, porém com impacto ambiental reduzido. Esses materiais decompõem-se em H₂O, CO₂ e O₂ devido à ação das enzimas microbiológicas. Além da poluição gerada pelo setor polimérico, a lavra e o beneficiamento de rochas ornamentais geram mais de 80% de resíduos e estudos de aplicação desses resíduos devem ser realizados. O varvito é uma rocha sedimentar rica em minerais como quartzo, feldspato e mica, que pode ser incorporado na matriz de polímeros biodegradáveis de embalagens, contribuindo para a fertilização do solo, aumento da retenção de água e fornecimento gradual de nutrientes essenciais quando aplicados em pilhas de compostagem (CATONI, 2011; RIBEIRO et al. 2011).

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi utilizar o resíduo do beneficiamento de varvito como carga na matriz do polímero compostável (PHBV) para a produção de embalagens de hortifrutigranjeiras com a finalidade de nutrir as pilhas de compostagem que irão fertilizar os solos.

3. METODOLOGIA

Foram utilizados resíduos do beneficiamento de varvito, uma rocha sedimentar, formada pela sucessão repetitiva de lâminas ou camadas, comercializada como ardósia de Trombudo Central, oriundo do Estado de Santa Catarina e foi cedida pela empresa Alto Vale Mineração, os quais foram previamente moídos até obter-se pó, de granulometria de 20 µm, a partir do qual foi realizada avaliação química por meio de FRX. A preparação do compósito foi realizada em equipamento de extrusão *Haake Rheomix OS* com 6 perfis de zonas de temperatura variando de 140 a 170 °C, sendo alimentada com o PHBV e o resíduo de varvito.

Foram processados quatro compósitos contendo 0, 2, 4, e 10%, em massa de resíduo de rocha, que foram nomeadas de PHBV00, PHBV02, PHBV04, e PHBV10, respectivamente. Os compósitos foram, então, picotados e prensados a 190°C e resfriados em temperatura ambiente por 10 minutos com pressão de 9 ton. em média, obtendo-se os corpos de prova para os ensaios. A reologia foi realizada em reômetro da marca *Anton Paar*, com tempo de análise de 30 minutos, a 180 °C. A Difração de raios-x (DRX) foi realizada no equipamento *Bruker-AXS D4 Endeavor*, 4 a 80° (2θ). Os ensaios de mecânicos, flexão de 3 pontos e tração, foram realizados em equipamento da marca EMIC com célula de carga de 100 kgf. As curvas de Calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram realizadas no equipamento *Instrument DSC Q100*, de 0 a 140 °C a 2ª curva de aquecimento e 10°C.min⁻¹ e isoterma de 2 min. Para análise de espectroscopia do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), as amostras foram examinadas utilizando um espectrofotômetro modelo *Thermo Scientific Nicolet iS50*, equipado com acessório de reflectância total atenuada (ATR) onde foram realizadas 64 varreduras, com resolução de 2 cm⁻¹ na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹. Os corpos de prova produzidos (0,3g) foram aplicados em pilhas de compostagem na Universidade Federal Rural onde se verificou diariamente a perda de massa.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados da análise química do resíduo mineral onde pode-se observar teores de 1,1% de CaO e 3,2% de MgO, os quais desempenham um importante papel no suprimento de nutrientes essenciais e correção de deficiências no solo.

Tabela 1: FRX do varvito.

Elementos óxidos	%
MnO	0,1
P ₂ O ₅	0,19
SO ₃	0,22
TiO ₂	0,94
TiO ₂	1,1
Na ₂ O	3
MgO	3,2
K ₂ O	3,5
Fe ₂ O ₃	6,4
Al ₂ O ₃	16,8
SiO ₂	59,5
PPC	4,9

Na Figura 1(A) apresentam-se os resultados da viscosidade em função da taxa de cisalhamento das amostras PHBV00-PHBV10. A inclusão do resíduo mineral reduziu a viscosidade nas amostras com 2 e 4% indicando que nestas condições o resíduo atuou como plastificante. Mas a amostra com maior teor, PHBV10, apresentou aumento drástico da viscosidade indicando a possível aglomeração das partículas e possível mudança na dispersão da partícula na matriz de modo que a interação partícula-partícula foi maior. Na Figura 1(B) podem se verificar os resultados obtidos por meio do teste de DSC. Verifica-se que não houve variação na temperatura de transição vítrea (T_g) e na temperatura de cristalização (T_c), pois permaneceram na ordem de 2 e 45°C, respectivamente, em todas as amostras. Já a intensidade do pico de cristalização houve redução nas amostras PHBV04 e PHBV10, sendo uma queda muito acentuada na última amostra. Tal comportamento indica que nesse percentual houve mudança na fase cristalina do polímero.

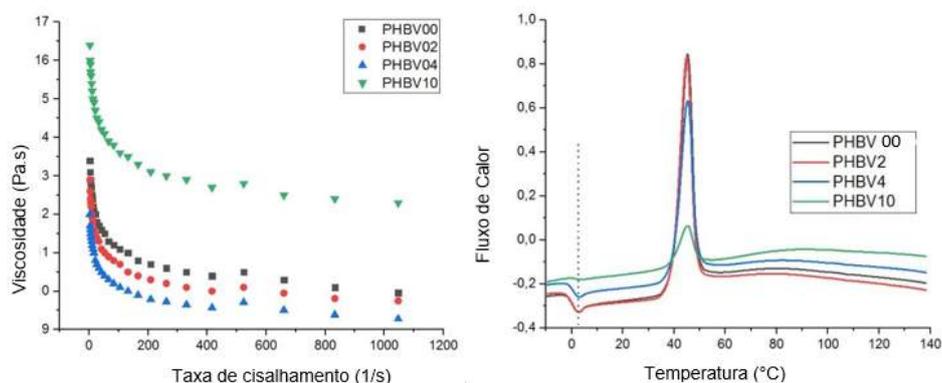


Figura 1: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento (A) e curvas de DSC do segundo aquecimento das amostras PHBV00-PHBV10 (B).

Na Figura 2 estão apresentados os resultados da difração de raios-X, na qual se pode verificar a partir dos resultados que as composições apresentam menor pico com a inserção do varvito, indicando que o resíduo mineral não atuou como agente nucleante, ou seja, não causou o aumento, mas a redução da cristalinidade, dificultando a formação de estruturas cristalinas no polímero, corroborando o resultado do DSC.

Na Figura 3 está apresentado o resultado do FTIR das amostras e do varvito de modo que se observada a presença dos picos relativos à matriz polimérica (1753, 1283 cm^{-1}). Não foi observada a formação de novas bandas em relação às amostras puras, indicando que a interação entre a partícula e polímero não foi química e sim uma interação mecânica e isso facilita a liberação dos nutrientes às pilhas de compostagem, uma vez que estão livres.

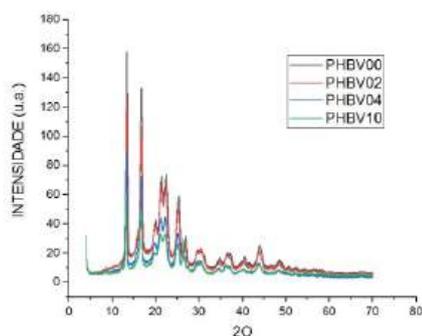


Figura 2: DRX do varvito e das amostras PHBV00-PHBV10.

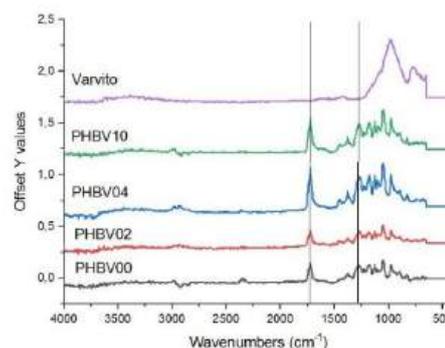


Figura 3: FTIR das amostras PHBV00-PHBV10.

A Figura 4 apresenta os resultados de biodegradação dos compósitos, em gramas, ao longo do tempo, em dias, onde se pode verificar que o PHBV puro apresenta queda substancial de perda de massa após o 25º dia de ensaio e que à medida que se aumenta a carga de varvito a degradação é mais acelerada, observando-se perda de massa mais substancial já no 17º dia de ensaio. Isso ocorre, pois, as cargas adicionadas apresentam interação física com o polímero e a resistência mecânica é reduzida e com isso, a degradação no solo será mais eficaz. Por isso, que a composição com mais varvito PHBV 10 apresentou curva de degradação em cerca de 13 dias.

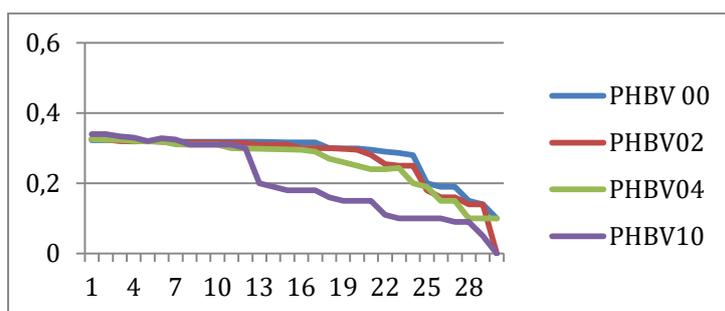


Figura 4: Perda de massa dos CPs em função do tempo em pilha de compostagem.

5. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos foi possível determinar os parâmetros de processabilidade do material composto de polímero PHBV com resíduo da lava e beneficiamento do varvito. Segundo a análise química, o resíduo apresenta teores de potássio e magnésio, que podem facilitar a compostagem, verificados pela análise de FTIR a interação física que corrobora a facilidade de liberação dos nutrientes no solo. Em relação à processabilidade do material, as análises indicaram que até 4% de resíduo há melhora da processabilidade. A cristalinidade da matriz polimérica o resíduo de varvito na concentração de 10% foi muito afetada indicado pela

queda acentuada do pico de cristalinidade, corroborando a análise reológica. As embalagens possuem, portanto, viabilidade técnica de produção, configurando alto nível de sustentabilidade, pela sua composição biodegradável e compostável, independente da concentração de varvito, pois a interação é física e facilitada, em apenas 13 dias de ensaio amostras com 10% de carga já se decompõem na composteira.

6. AGRADECIMENTOS

Ao Cetem, UFRRJ e INT pela infraestrutura, à empresa Alto Vale Mineração e CNPq pela bolsa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CATONI, S. (2011) Biossíntese e obtenção de PHB e PHBV plastificados com PEG visando aplicação em liberação controlada de fármacos, UNIVILLE.

SCARR, S. e HERNANDEZ, M. (2019) Drowning in plastic. Reuters, <https://www.reuters.com/graphics/ENVIRONMENT-PLASTIC/0100B275155/index.html> - acesso em: 07/05/2024.

RIBEIRO, R.C.C.; OLIVEIRA, M.G.; ARRUDA, C.M.R; CARRISSO, R.C.C e RIBEIRO, L. (2011) Processo de formação de compósitos poliméricos utilizando como carga resíduos gerados na lavra e no beneficiamento de mármores e calcários ornamentais, Patente depositada 221109118311, INPI.

ALTERAÇÃO ARTIFICIAL DO CALCÁRIO LIOZ EM LABORATÓRIO

ARTIFICIAL ALTERATION OF LIOZ LIMESTONE IN THE LABORATORY

Lívia Manuela Gomes Caetano

Aluno de Graduação em Geologia, 7º período, UFRJ
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: Agosto de 2023 a Julho de 2024
liviscamanu@gmail.com

Nuria Fernández Castro

Orientadora, Enga. de Minas, D.Sc.
ncastro@cetem.gov.br

Rosana Elisa Coppedê Silva

Coorientadora, Enga. Geóloga, D.Sc.
rosanacoppede@gmail.com

Marcelle Lemos Amorim de Cerqueda

Coorientadora, Geóloga, D.Sc.
cerquedapci@gmail.com

RESUMO

O Calcário Lioz, detentor do título de Pedra do Patrimônio Mundial pela IUGS, é um calcário cretáceo microcristalino e fossilífero que aflora em Portugal, e é amplamente utilizado como rocha ornamental em diversos países, como o Brasil. A exposição da rocha a fatores atmosféricos como chuva, umidade e temperatura, causa, naturalmente, intemperismo, podendo reduzir sua qualidade e de sua funcionalidade. A atual pesquisa busca reproduzir, artificialmente em laboratório, a degradação causada pela exposição natural da rocha, utilizando corpos de prova expostos à diferentes ciclos de alteração: através do contato da rocha com soluções diluídas e concentradas de NaCl e HCl em conjunto com choque térmico; exposição à névoa salina, luz UV, câmara de SO₂ e altas temperaturas. Observou-se que as amostras que sofreram ataques superficiais com soluções concentradas de HCl e NaCl atenderam melhor aos objetivos da pesquisa até agora. Outras abordagens também causaram alterações nas propriedades dos corpos de prova, mas não alcançaram os resultados desejados. Assim, a partir das alterações laboratoriais, serão gerados resultados técnico-científicos para amparar decisões quanto ao uso de produtos que auxiliem na conservação desta rocha, um patrimônio inigualável devido ao seu valor geocientífico e arquitetônico.

Palavras-chave: pedras do patrimônio, conservação, alteração artificial.

ABSTRACT

The Lioz Limestone, a World Heritage Stone recognized by the IUGS, is a microcrystalline, fossiliferous Cretaceous limestone from the Lisbon region of Portugal. Widely used as an ornamental stone locally and internationally, such as in Brazil, it undergoes weathering from atmospheric agents like rain, humidity, and temperature fluctuations, which can degrade its quality and functionality. Current research aims to replicate this natural degradation in the laboratory using Lioz Limestone specimens exposed to various alteration cycles, including salt and acid solutions, thermal shock, salt mist, UV light, SO₂ chamber, and high temperatures. Samples subjected to superficial attack cycles with concentrated HCl and NaCl solutions have most effectively met the research objectives. Although other approaches also induced changes, they did not achieve the desired results. The goal is to generate technical-scientific data to support the conservation of this valuable ornamental stone.

Keywords: heritage stones, conservation, artificial weathering.

1. INTRODUÇÃO

O calcário Lioz é uma rocha explorada em Portugal desde o Império Romano e foi amplamente utilizada como material de construção ou ornamentação em muitos prédios históricos em diversos estados do Brasil, como por exemplo: Amazonas, Ceará, Rio de Janeiro e São Paulo (MOZER et al., 2022). A rocha possui uma grande ocorrência fossilífera imersa em uma matriz majoritariamente calcítica, com ocorrências de argilas e óxidos de ferro nas variedades de menor qualidade. Além disso, é importante ressaltar sua baixa porosidade (<1% em rochas de maior qualidade e de 2% a 3% em rochas de menor qualidade) e sua alta densidade (densidade real de 2,71) que geram uma alta performance da rocha na utilização para fins ornamentais (DELGADO RODRIGUES, 2022).

Contudo, as rochas utilizadas em monumentos e construções sofrem influência do meio em que estão expostas, resultando em alterações de suas propriedades físicas e em seu aspecto visual. A degradação das propriedades das rochas gera a redução da capacidade de resistir aos múltiplos agentes erosivos e intempéricos (DELGADO RODRIGUES, 1998). A percolação de fluidos é considerada um dos principais agentes na atuação do intemperismo nas rochas e elementos como sais solúveis são grandes aliados na deterioração físicas e mecânica. A penetração de soluções salinas por capilaridade nos poros das rochas, a posterior recristalização dos sais dentro desses vazios estruturais (pela evaporação da água) são os principais causadores do aumento desses espaços vazios na estrutura interna das rochas e da possível perda de sua capacidade funcional (ANGELI, 2007; SILVA; SIMÃO, 2009). O Calcário Lioz, mesmo sendo muito resistente, costuma apresentar, após longo tempo de exposição, padrões de deterioração característicos como erosão superficial, pela dissolução da calcita, fissuração e perdas de material quando contém minerais argilosos concentrados, bem como fraturas e lascamentos pela cristalização de sais (DELGADO RODRIGUES, 2022).

Para evitar o desenvolvimento dessas degradações, é essencial proteger as rochas expostas ao ambiente. Produtos hidrofugantes tem o objetivo proteger o material do contato com fluidos e da absorção dos mesmos a partir da criação de uma proteção superficial, que gera a desaceleração processos em curso e evita futuras degradações do material a partir da ocorrência da umidade (THOMAS et al., 2013). A eficácia desses produtos deve ser testada antes da sua utilização em monumentos, para o qual são realizados ensaios e análises em laboratório. Como não é possível retirar amostras pétreas de monumentos, rochas sãs são submetidas a alteração artificial, buscando obter padrões de deterioração similares às rochas expostas, para verificar a eficácia de produtos hidrofugantes em laboratório.

2. OBJETIVO

A pesquisa tem como objetivo reproduzir, de maneira acelerada em laboratório, padrões de deterioração superficial comumente encontrados no Calcário Lioz em condições reais de exposição em monumentos e materiais arquitetônicos.

3. METODOLOGIA

Os materiais para estudo em laboratório foram obtidos de uma chapa polida de Calcário Lioz, de 2 cm de espessura, que passou por remoção do polimento e corte em corpos de prova de dimensões de 5 cm x 5 cm x 2 cm, de 10 cm x 10 cm x 2 cm e de 30 cm x 7 cm x 2 cm, na empresa Brasilis Pietra, RJ. A chapa foi cedida pela empresa Concrejato Engenharia.

Para a caracterização inicial das rochas sãs de Calcário Lioz, foram realizadas descrições macroscópicas por meio de observações utilizando lupa de mão de 10 vezes de aumento e observações realizadas a olho nu; descrições microscópicas a partir de análises de lâmina petrográfica confeccionada no Núcleo Regional do Espírito Santo - NRES/CETEM; caracterização química pelo método de Fluorescência de Raios X (FRX) WDXRF em equipamento da PANalytical, modelo Axios Max, e mineralógica por Difração de Raios X (DRX) em Difractômetro Bruker-D8 Endeavor, na Coordenação de Análises Minerais do CETEM; aferição de dureza superficial Leeb com Equotip 3 da marca Proceq e sonda D

(energia de impacto 11 N/mm); determinação da densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água de acordo à NBR15845-2 (ABNT, 2015); e mensuração da absorção de água por capilaridade (EN 15801 – DIN, 2010).

Foram realizadas seis diferentes abordagens com o intuito de gerar alterações nas amostras de Calcário Lioz. Na primeira abordagem as amostras foram expostas à temperatura de 200 °C durante 2 horas em forno mufla. A segunda abordagem consistiu em 70 ciclos totalizando 280 horas de exposição à luz UV em uma câmara com temperatura de 60 °C, acompanhados de molhagem superficial da amostra para simular choque térmico devido à chuva. A terceira abordagem consistiu em 60 ciclos, cada um de 4 horas de exposição à névoa salina em uma câmara e 20 horas de secagem a 35 °C. A quarta abordagem consistiu em 82 ciclos de exposição à atmosfera controlada saturada de dióxido de enxofre em uma câmara por 4 horas seguida de repouso de 20 horas na própria câmara. Na quinta e sexta abordagem foram realizados ciclos de ataque com soluções concentradas de HCl e NaCl seguidos de 3 h de repouso, 18 h de secagem em estufa a 107° C, lavagem com água à temperatura ambiente e secagem por mais duas horas na estufa. O experimento visou à ação combinada de cristalização de sais e choque térmico na rocha. Iniciou-se com a imersão parcial das amostras nas soluções, mas o método foi descontinuado após verificar-se que os corpos de prova estavam sendo dissolvidos na base. Como o objetivo era o de reproduzir a aparência superficial do Lioz em monumentos, passou-se, então, a aplicar essas soluções concentradas apenas na superfície dos corpos de prova.

Após os ciclos de alteração, as amostras foram dessalinizadas em água destilada por vários dias até que a condutividade da água fosse semelhante à que continha uma amostra não alterada (controle). Finalmente, após a dessalinização, foram realizadas descrições macroscópicas das amostras e os ensaios de caracterização foram repetidos, com exceção do DRX, FRX e análise petrográfica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Macroscopicamente, as amostras de Calcário Lioz utilizadas apresentam estrutura maciça e compacta, coloração bege esbranquiçada, granulação homogênea e muito fina, formada por uma matriz microcristalina carbonática (Fig. 1a). É importante ressaltar seu alto conteúdo fossilífero, essencialmente constituído por Rudistas Bivalves, Gastrópodes e *Thalassinoides* que se distingue facilmente da matriz. Algumas amostras apresentavam leve lascamento e fissuras, assim como registros do corte e da remoção do polimento. Petrograficamente, a granulação é heterogênea, com alguns grãos alongados e outros elípticos, ambos variando de sub-angulosos a arredondados. Observa-se recristalização de calcita microespática e micrítica, assim como microfósseis e fragmentos de fósseis (Fig. 1b), alguns recristalizados internamente. Em geral, os contatos entre grãos observados são de pontuais a côncavo-convexo. A compactação da rocha é considerada densa e possui baixa porosidade. A análise química mostrou que a amostra é composta, majoritariamente, por óxido de cálcio (55,3%), contendo também pequenas quantidades de alumínio, ferro, magnésio, silício e enxofre. O DRX confirmo o resultado anterior, sendo a calcita o único mineral identificado na amostra analisada.

Quanto aos resultados das abordagens de alteração artificial, observou-se que os corpos de prova que foram submetidos a altas temperaturas na mufla sofreram alteração cromática, transicionando de um tom bege para uma tonalidade de rosa claro a salmão, e surgimento de fissuras, mas sem aparente desgaste da superfície. Já os corpos de prova que passaram por câmara de SO₂ e câmara de Névoa Salina sofreram um leve amarelamento e apresentaram fissuras e um estágio inicial de desgaste superficial (perda de matriz). A exposição à luz UV não resultou em mudanças apreciáveis nas amostras em seus aspectos cromáticos nem desgaste superficial. A aplicação de HCl e NaCl, aliadas ao choque térmico, resultaram em maiores modificações superficiais, com perda de matriz e fissuração, bem como amarelamento.

A Tabela 1 resume os resultados da caracterização das rochas sãs e das rochas após as alterações. Verifica-se que as amostras que passaram pela mufla não obtiveram mudanças significativas nas propriedades analisadas, além de um pequeno aumento da absorção capilar.

Os corpos de prova que foram submetidos aos ciclos em Câmara UV mantiveram as propriedades semelhantes às condições iniciais da amostra, sem mudanças consideráveis. Os corpos de prova na Câmara de Névoa Salina tiveram um grande aumento na absorção capilar e leve diminuição na dureza superficial Leeb, sem mudanças significativas na densidade aparente, porosidade aparente, e absorção de água.

Tabela 1: Resultados da caracterização das rochas sãs e das rochas após as alterações.

Amostra	Densidade Aparente (kg/m ³)	Porosidade Aparente (%)	Absorção de água (%)	Dureza (HDL)	Absorção capilar (g/m ² .√s)
Lioz São	2.642 ± 8	1,64 ± 0,29	0,62 ± 0,11	628 ± 31	3,37 ± 1,15
Mufla	2.638 ± 6	1,68 ± 0,20	0,64 ± 0,08	644 ± 22	6,35 ± 0,23
Câmara UV	2.651 ± 6	1,27 ± 0,01	0,48 ± 0,01	655 ± 10	-
Câmara de Névoa Salina	2.642 ± 5	1,70 ± 0,68	0,64 ± 0,08	606 ± 19	23,53 ± 3,04
Câmara de SO ₂	2.638 ± 8	1,84 ± 0,15	0,70 ± 0,06	594 ± 38	42,39 ± 0,18
Ataque com ácido HCl	2.638	1,92	0,73	572 ± 50	14,06
Ataque com sal NaCl	2.634	2,09	0,79	547 ± 113	6,63

A aplicação superficial de soluções concentradas de HCl e NaCl seguida de choque térmico resultou na maior alteração, junto com a exposição ao SO₂, no conjunto de propriedades analisadas, com aumento da porosidade, absorção de água, absorção capilar e diminuição da dureza, sendo as amostras alteradas com HCl (Fig. 1c) e NaCl (Fig. 1d) as que apresentaram aspecto superficial mais próximo do observado em monumentos. Ao se comparar essas amostras com o Calcário Lioz da janela externa do Convento Santo Antônio (Fig. 1e), localizado no Centro do Rio de Janeiro, observa-se a semelhança nos padrões de deterioração como fraturas, fissuras e erosão diferencial com perda de matriz evidenciando os fósseis. A dureza das amostras expostas ao SO₂, HCl e NaCl resultou próxima da medida na janela do convento (HDL 480 ± 106).

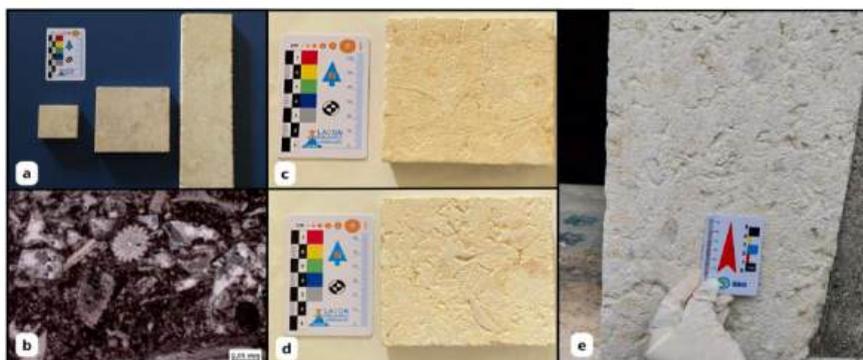


Figura 1: a) Amostras sãs; b) Foto de lâmina mostrando microfósseis inteiros e partidos, além de recristalizações de calcita; c e d) Resultado do corpo de prova após finalização dos ciclos de ataque com HCl e NaCl, respectivamente; e f) Calcário Lioz disposto na janela externa do Convento Santo Antônio, localizado no Centro do Rio de Janeiro.

A partir dos resultados obtidos e analisados, verificou-se que, apesar dos ciclos de alteração compostos por câmara de névoa salina e câmara de SO₂ terem gerado alterações nas propriedades e no aspecto superficial dos corpos de prova, ainda não alcançaram plenamente os resultados procurados na pesquisa. Os corpos de prova que passaram por alta temperatura em mufla e exposição à luz UV não resultaram em alterações significativas nas propriedades nem apresentaram desgaste superficial. Já a abordagem da aplicação superficial de solução concentrada de HCl e de NaCl e choque térmico foi a que gerou o resultado mais satisfatório no que se refere à erosão diferencial (rugosidade) e fissuração na superfície com mudanças significativas nas propriedades físicas, sendo a que mais contemplou o objetivo da pesquisa até o momento.

5. CONCLUSÃO

Foram abordados diversos métodos visando obter, em amostras de Calcário Lioz, padrões de deterioração semelhantes às observadas em monumentos. Os mais satisfatórios foram os de ataque com sal ou ácido, seguidos de choque térmico. Os próximos passos consistirão em retomar os ciclos de alteração (câmara de névoa salina e câmara de SO₂) a fim de alcançar as propriedades desejadas; desenvolver novas abordagens de ataques a partir da combinação de métodos; realizar análises petrográficas, químicas e mineralógicas nas amostras alteradas; e comparar os resultados obtidos com os de medições in situ em monumentos. Por outro lado, serão iniciados testes de produtos hidrofugantes nas amostras que alcançaram as propriedades almejadas nos objetivos da pesquisa (abordagem com solução concentrada de HCl e de NaCl). Vale ressaltar que foi decidido cessar a abordagem que compreendia apenas no uso da mufla para a exposição à altas temperaturas e apenas exposição à luz UV, visto que tais amostras não resultaram em mudanças nas propriedades e na obtenção do aspecto superficial comumente encontrado em monumentos.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CETEM pela infraestrutura, ao CNPQ pela concessão da bolsa, ao Ubirajara Mello, da Concrejato Engenharia e ao Mauro Varejão, da Brasilis Pietra, pelas amostras, à COAMI, à Michelle Teixeira e ao Bruno Piacesi pela ajuda nas análises e ensaios, ao Roberto Carlos pelo apoio e, especialmente, à Amanda Mozer pela generosa ajuda durante a pesquisa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGELI, M.G. Rock Percolation and Weathering Processes. *Geoheritage*, 14(23), 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15845-2: Rochas para revestimentos - Parte 2 Determinação da densidade aparente, da porosidade aparente e da absorção de água. Rio de Janeiro, 2015, 8p.

DIN. EN 15801: Conservation of cultural property - Test methods -Determination of water absorption by capillarity. Berlin: DIN, 2010. 13p.

DELGADO RODRIGUES, J. The Portuguese Lioz stone: an overview on the deterioration problems and conservation perspectives. *Geoheritage*, 14(23), 2022.

DELGADO RODRIGUES, J. Conservação de Monumentos. Aspectos Técnicos e Metodológicos e seu Enfoque na Conservação da Pedra. XV Lição Manuel Rocha, Fundação Calouste Gulbenkian, 1998.

MOZER, A.G S.; CASTRO, N.F.; MANSUR, K.L.; RIBEIRO, R.C.C. (2022). Mapping Lioz Limestone in Monuments at Rio de Janeiro, Brazil. *Geoheritage*, 14(50), 2022. <https://doi.org/10.1007/s12371-022-00682-z>

SILVA, Z.S.G.; SIMÃO, J.A.R. The role of salt fog on alteration of dimension stone. *Construction and Building Materials*, 23, 2009. pp. 3321-3327. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.06.009>

THOMAS, C.; LOMBILLO, I.; SETIÉN, J.; POLANCO, J.A.; VILLEGAS, L. Characterization of Materials with Repellents and Consolidants from Historic Building. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 25(12), 2013. pp. 1742-1751.

REJEITOS DE MINERAÇÃO LIBERADOS A PARTIR DE RUPTURA DE BARRAGEM EM BRUMADINHO: EFEITOS TÓXICOS EM MINHOCAS

MINING TAILINGS RELEASED FROM A DAM FAILURE IN BRUMADINHO: TOXIC EFFECTS ON EARTHWORMS

Livia Isabor de Lima Rangel Barreiros

Aluno de Graduação da Geologia, 8º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) Período PIBIC: maio a agosto de 2024
livia.rbarreiros@gmail.com

Zuleica Carmen Castilhos

Orientador, Bioquímica, D.Sc.
zcastilhos@cetem.gov.br

Ricardo Gonçalves Cesar

Coorientador, Geógrafo, D.Sc.
ricardogc.geo@gmail.com

RESUMO

Este estudo visa avaliar a toxicidade de amostras de solos impactados por rejeitos de mineração depositados em três áreas distintas afetadas pela ruptura da Barragem I em Brumadinho (MG), com base em bioensaios crônicos de reprodução e de fuga com *Eisenia andrei* e determinação da granulometria, pH, densidade de partículas e capacidade de retenção de água (CRA). Os resultados apontam materiais arenosos, levemente ácidos e de elevada densidade de partículas em função de um anômalo enriquecimento por Fe, que resultou em redução dos níveis de CRA. O bioensaios revelaram efeitos significativos de fuga e de reprodução sobre os organismos, provavelmente devido ao enriquecimento anômalo por Fe, que resultou em baixa disponibilidade água e de alimento para as minhocas.

Palavras-chave: toxicidade, *eisenia andrei*, ferro, bioensaios.

ABSTRACT

This study aims to study soil samples impacted mining tailings deposited on three distinct areas affected by the failure of the I dam in Brumadinho (MG), based on chronic bioassays of reproduction and avoidance tests with *Eisenia andrei* and determination of texture, pH, particle density and water holding capacity (WHC) The results revealed that the materials are sandy, weakly acidic and with high particle density due to an anomalous iron-enrichment, which resulted in the reduction in the WHC levels. The chronic bioassays showed significant avoidance and reproduction effects on the organisms, which are due to iron-enrichment that results in water and food reduction for the earthworms.

Keywords: toxicity, *eisenia andrei*, iron, bioassays.

1. INTRODUÇÃO

O rompimento da “Barragem I” da mina Córrego do Feijão, ocorrido em janeiro de 2019 em Brumadinho (MG), consiste em um dos maiores desastres ambientais brasileiros e de acidentes de trabalho. A barragem contendo rejeitos de mineração de ferro (Fe), sob responsabilidade da Vale S.A., liberou aproximadamente 12 milhões de m³ de materiais para o meio ambiente. Ao impactarem áreas urbanas e rurais, os rejeitos mobilizaram e se misturaram a diversos materiais, incluindo solos, casas, concreto, vegetação, óleo combustível, etc. (SIQUEIRA et al. 2022). A lama ainda atingiu o Rio Paraopeba, um importante afluente do Rio São Francisco, e as consequências ambientais de longo prazo são incertas. Portanto, o monitoramento dos impactos em sistemas aquáticos e terrestres é imperativo. Neste contexto, avaliações ecotoxicológicas focadas em sistemas fluviais e em solos são altamente relevantes, sendo ainda escassos os trabalhos com foco na fauna de solo.

Siqueira et al. (2022) efetuaram uma avaliação ecotoxicológica em solos impactados pela de rejeitos em Brumadinho (MG), com base em testes de toxicidade aguda com minhocas e microcrustáceos, e crônicos com colêmbolos e algas. Dados de toxicidade crônica e subaguda para minhocas podem complementar esses estudos anteriores e irão subsidiar um índice de risco ecológico pelo rompimento de barragens de mineração de ferro.

2. OBJETIVO

Avaliar a toxicidade potencial de solos impactados por rejeitos de mineração de ferro liberados pelo rompimento da Barragem I da Mina do Córrego do Feijão em Brumadinho (MG), com base em testes crônicos de reprodução e subagudos de fuga com minhocas (*Eisenia andrei*).

3. METODOLOGIA

Amostra compostas representativas de três grandes áreas de coleta foram obtidas através de mistura equânime de amostras individuais oriundas de cada área: Zona Quente (ZQ; n = 9), próximo à barragem; (ii) Parque das Cachoeiras (PC; n = 3), a jusante (~10km) da ZQ; e (iii) Alberto Flores (AF; n = 3), a jusante de PC e próximo à conexão ao Rio Paraopeba (SIQUEIRA et al. 2022). Uma amostra de solo referência foi coletada em uma área florestal não impactada pela corrida de lama, e foi utilizada como referência (*background*) (Ref.).

A determinação granulométrica, do pH (em água), da capacidade de retenção de água (CRA) e da densidade de partículas das amostras compostas foi realizada conforme EMBRAPA (1997). O bioensaio crônico de reprodução (56 dias) com *E. andrei* foi realizado de acordo com ISO (2012) e consistiu na exposição de 10 organismos adultos (biomassa entre 300 e 600mg) a réplicas (n = 4) contendo 500g de solo com umidade ajustada para 50% da CRA. Ao final do ensaio, foram avaliados o número de organismos juvenis por réplica, a mortalidade e a biomassa dos adultos.

O bioensaio de fuga foi executado conforme ISO (2008) e consistiu na exposição de 10 indivíduos adultos a réplicas (n = 3) divididas em sessões de mesma área. Uma sessão foi preenchida com solo artificial (70% de areia, 20% de caulim e 10% do pó de fibra de casca de coco – Garcia, 2004) e a outra com solo contaminado. Ao fim do ensaio, contabilizou-se o número de organismos em cada uma das sessões-teste. Quando 80% dos organismos foram encontrados na sessão contendo solo artificial, considerou-se que o solo tinha sua função de habitat limitada (ISO, 2008). O *Fisher Exact Test* foi também aplicado para avaliar diferenças significativas entre o *Dual Control Test* (réplicas contendo solo artificial puro em ambas sessões) e os tratamentos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados indicam que, com exceção da amostra PC, as demais são de textura arenosa (Tabela 1). Tendo em vista reconhecida granulometria fina dos rejeitos, é provável a textura arenosa relevada pela determinação granulométrica esteja relacionada à agregação de partículas finas por óxidos de Fe (abundantes nos rejeitos). Os resultados também indicam teores elevados de densidade em comparação à amostra referência (Tabela 1), provavelmente decorrente pelo enriquecimento anômalo de Fe oriundos dos rejeitos. Deste enriquecimento por Fe decorre os baixos valores de CRA em comparação à amostra referência, haja vista que o Fe não é um bom absorvedor de água. Além disso, o incremento de Fe induz à diminuição do teor de matéria orgânica, reduzindo a CRA. No caso do pH, os valores se mostraram ácido-levemente ácidos (Tabela 1), inclusive para a amostra referência, o que é esperado para solos típicos da região tropical úmida. Todos esses dados estão de acordo com Siqueira et al. (2022), ou seja, as amostras compostas podem ser consideradas representativas das três grandes áreas de coleta.

Tabela 1: Determinação granulométrica, do pH, capacidade de retenção de água (CRA) e da densidade de partículas em amostras de rejeito em Brumadinho (MG). ZQ = Zona Quente; PC = Parque das Cachoeiras; AF = Alberto Flores. Ref. = amostra referência.

Área de estudo	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	pH	CRA (%)	Dens. de partículas (g/cm ³)
Ref.	62,0	24,0	14,0	4,5	60,4	2,5
ZQ	59,0	27,5	13,6	4,4	40,1	3,4
PC	30,7	52,8	16,5	5,3	42,0	4,0
AF	62,2	31,3	6,4	5,4	38,1	3,4

A Figura 1 apresenta os resultados dos testes de reprodução e de fuga com *E. andrei*. Não foi constatada mortalidade de adultos após 28 dias de exposição, porém redução significativa da biomassa corporal foi encontrada na amostra AF. Uma redução drástica da reprodução de minhocas foi observada para todas as amostras, indicando alta toxicidade crônica. Nenhuma amostra acusou mais de 80% de fuga (o limite de comprometimento da função de habitat do solo). Porém, os níveis de fuga observados nas amostras ZQ e AF foram significativos (*Fisher Exact Test*, $p < 0,05$) em relação ao controle, indicando efeito comportamental subagudo.

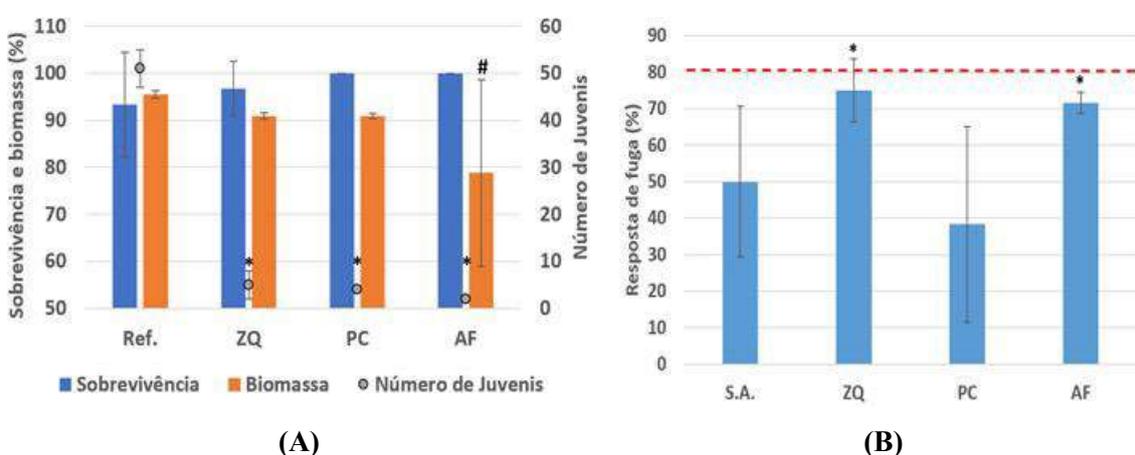


Figura 1: Bioensaios crônicos de reprodução (A) e subagudos de fuga (B) com *E. andrei*: mortalidade e biomassa (A) de minhocas adultas (*Eisenia andrei*); número de indivíduos juvenis por réplica (A); e fuga (B). ZQ = Zona Quente; PC = Parque das Cachoeiras; AF = Alberto Flores. Ref. = amostra referência. S.A. = solo artificial. * e # = reprodução (*), fuga (*) e biomassa (#) significativamente diferentes do controle.

A eclosão de casulos e o comportamento de fuga de minhocas são fortemente influenciados pela umidade do solo, e a redução dos níveis de CRA possivelmente impactou esses dados. A baixa disponibilidade de alimento (redução do teor de matéria orgânica) e a alta compactação do solo, devido ao incremento de Fe, pode também ter influenciado os baixos níveis de reprodução, a perda significativa de biomassa em AF e a fuga significativa observada em ZQ e AF. Tais resultados estão em consonância com Siqueira et al. (2022), os quais também encontraram baixa mortalidade de *E. andrei* sob exposição aguda, porém apontam níveis dramaticamente baixos de reprodução em colêmbolos (*Folsomia candida*). A determinação de metais nas amostras (em andamento) ajudará também a elucidar esses resultados.

5. CONCLUSÃO

Os materiais acusaram alta densidade de partículas e baixa CRA em função de enriquecimento anômalo de Fe induzido pela deposição dos rejeitos que, por sua vez, resultaram em alta toxicidade crônica e efeitos subagudos de fuga em minhocas. Assim, os rejeitos não foram capazes de causar morte significativa de minhocas sob exposições aguda e crônica, porém comprometeram a reprodução dos animais a longo prazo.

6. AGRADECIMENTOS

A autora agradece ao CNPq pela bolsa concedida e aos orientadores pelo suporte.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). Centro Nacional de Pesquisa de Solos. In: Manual de Métodos de Análises de Solo. Rio de Janeiro, RJ, p. 212.

Garcia, M. 2004. Effects of pesticides on soil fauna: Development of ecotoxicology test methods for tropical regions. In: Vlek, P. L. (ed.) Ecology and Development Series. Cuvillier Verlag, pp. 282.

ISO (International Organization for Standardization). 2012. Soil quality – effects of pollutants on earthworms (*Eisenia fetida*) – part 1: Determination of acute toxicity to *Eisenia fetida/andrei*. Geneva, Switzerland, ISO 11268-11262.

ISO (International Organization for Standardization). 2008. Soil Quality - Avoidance test for determining the quality of soils and effects of chemicals on behaviour – Part 1: Test with earthworms (*Eisenia fetida* and *Eisenia andrei*). ISO 17512-1., Geneva, ISO, 25p.

SIQUEIRA, D.; et al. Terrestrial and aquatic ecotoxicity of iron ore tailings after the failure of VALE S.A mining dam in Brumadinho (Brazil). Journal of Geochemical Exploration, 235: 106954.

AVALIAÇÃO DO EFEITO DO PH E DA DOSAGEM DE COLETOR NA CONCENTRAÇÃO DE LAMA DE MINÉRIO DE FERRO

EVALUATION OF THE EFFECT OF PH AND COLLECTOR DOSAGE ON THE CONCENTRATION OF IRON ORE SLURRY

Lorena Tomaz de Aquino Pereira

Aluno de Graduação da Química com Atribuições Tecnológicas
3º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBITI/CETEM: fevereiro de 2024 a agosto de 2024
lorenatomazda@gmail.com

Elves Matiolo

Orientador, Engenheiro de Minas, D.Sc.
ematiolo@cetem.gov.br

Thalia Lopes de Sousa

Coorientador, Engenheira de Minas, B.Sc.
thsouza@cetem.gov.br

RESUMO

A flotação é uma tecnologia amplamente utilizada no processamento de minério de ferro, as partículas finas ($< 10 \mu\text{m}$) removidas durante a deslamagem geralmente são dispostas em barragens de rejeitos. Este trabalho teve como objetivo avaliar a concentração de Fe a partir de uma amostra de lama de minério de ferro do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais, utilizando flotação reversa com um coletor do tipo amida-amina em substituição as aminas usualmente empregadas. Foram avaliados a dosagem de coletor e o pH, visando obter um concentrado com teor de Fe acima de 62% e recuperação metalúrgica próxima de 66%. O melhor desempenho foi obtido com uma dosagem de coletor de 456 g/t em pH 10,5, resultando em um concentrado teor de Fe de 56,2%, com 55,3% de recuperação metalúrgica de Fe.

Palavras-chave: lamas de ferro, flotação, ultrafinos.

ABSTRACT

Flotation is a widely used technology in iron ore processing, where fine particles ($< 10 \mu\text{m}$) removed during desliming are generally disposed of in tailings dams. This work aimed to evaluate the Fe concentration from a sample of iron ore sludge from the Quadrilátero Ferrífero in Minas Gerais, using reverse flotation with an amide-amine type collector as a substitute for the usually employed amines. The collector dosage and pH were evaluated to obtain a concentrate with an Fe content above 62% and a metallurgical recovery of around 66%. The best performance was achieved with a collector dosage of 456 g/t at pH 10.5, resulting in a concentrate with an Fe content of 56.2% and an Fe metallurgical recovery of 55.3%.

Keywords: iron sludge, flotation, ultrafines.

1. INTRODUÇÃO

A flotação é uma tecnologia de concentração amplamente utilizada no processamento de minério de ferro, especialmente quando os minerais de ferro estão finamente disseminados na matriz de ganga (ROCHA & PERES, 2009). Nas plantas de beneficiamento de minério de ferro a deslamagem em hidrociclones é realizada antes do processo de flotação de minério de ferro com o objetivo de remover partículas finas, melhorando a qualidade do concentrado, aumentando a eficiência de separação e reduzindo o consumo de reagentes, devido à maior área superficial específica, a presença de partículas finas resulta em menor cobertura hidrofóbica nas partículas maiores (OLIVEIRA, 2006). Durante a deslamagem, geralmente entre 10% a 25% do total alimentado às plantas pode ser perdido como rejeito, dependendo da natureza do minério e da eficiência do processo (THELLA et al., 2012; FILIPPOV et al., 2014).

As partículas finas removidas durante a deslamagem geralmente são dispostas em barragens de rejeitos. No entanto, essas partículas finas ainda possuem valor econômico, pois contêm teores significativos de ferro (LIMA & LIMA, 2019; SANTOS & VIEIRA, 2022). A flotação de partículas ultrafinas, ou lamas, apresenta desafios significativos. Estudos recentes têm investigado a utilização de reagentes alternativos e técnicas inovadoras para melhorar a eficiência da flotação de lamas. Reagentes como coletores catiônicos e anfotéricos, bem como modificadores de superfície, têm mostrado potencial para aumentar a recuperação de partículas ultrafinas (MOREIRA & SOUZA, 2023; PEREIRA & MOURA, 2024).

2. OBJETIVO

Esse projeto teve o intuito de avaliar a possibilidade do reaproveitamento de uma amostra de lama de ferro oriunda de uma mina localizada no quadrilátero ferrífero em Minas Gerais, com teor de Fe de 45%, por meio de flotação catiônica reversa com uso de um coletor alternativo. Foram avaliados o efeito da dosagem de coletor e variação do pH sobre o teor e a recuperação metalúrgica de Fe.

3. METODOLOGIA

A amostra foi recebida em forma de polpa com a porcentagem de sólidos de 28%. Essa amostra foi disposta em um tanque com agitação mecânica com o intuito de homogeneizar a polpa e retirar amostras para caracterização e flotação. A medição da densidade foi realizada através da picnometria à gás hélio. As análises químicas das amostras foram feitas utilizando a técnica de Fluorescência de Raios-X, e a análise granulométrica foi realizada utilizando o equipamento Malvern. Os estudos de flotação foram realizados em escala de bancada usando uma célula mecânica DENVER, modelo D12, equipada com um inversor de frequência. Foram realizados 12 ensaios de flotação com etapa rougher com o coletor Flotiner 16939 com dosagens de 150, 200, 300 e 450 g/t. Os valores de pH testados foram de 9, 10 e 10,5.

Anteriormente a etapa de condicionamento a polpa foi diluída para a porcentagem de sólidos de 10%. Após isso, o pH foi regulado para um dos valores especificados com uso de NaOH. Logo em seguida foi adicionado o coletor, e condicionado por 1 minuto. O ar foi aplicado de maneira auto aspirada, ou seja, o valor correspondente de vazão de ar depende de fatores como a rotação e o tamanho do rotor, tamanho da cuba e tamanho do estator. Durante a flotação foi aplicada a rotação de 1500 RPM, que correspondeu a vazão de ar de 10,4 L/min. O tempo de flotação se deu até a exaustão da espuma (em torno de 5 minutos). O afundado (concentrado) e o rejeito (flotado) foram filtrados, secos, pesados e enviados para análise química.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra de lama de minério de ferro apresentou P80 de 32,8 μm e 20% passante em 4,7 μm . A densidade da amostra determinada por picnometria a gás hélio foi de 3,7 g/cm³. A amostra analisou os seguintes teores: 46,4% de Fe e 17,7% de SiO₂. A figura 1 apresenta as curvas de teor versus recuperação de Fe no concentrado e rejeito final de todos os 12 testes realizados.

O teor de Fe no concentrado variou entre 47,8 e 56,2% para recuperações entre 41,9% a 76,4%. No rejeito, o teor de Fe variou entre 23,6 e 58,1%, com recuperações metalúrgicas entre 23,6 e 58,1%.

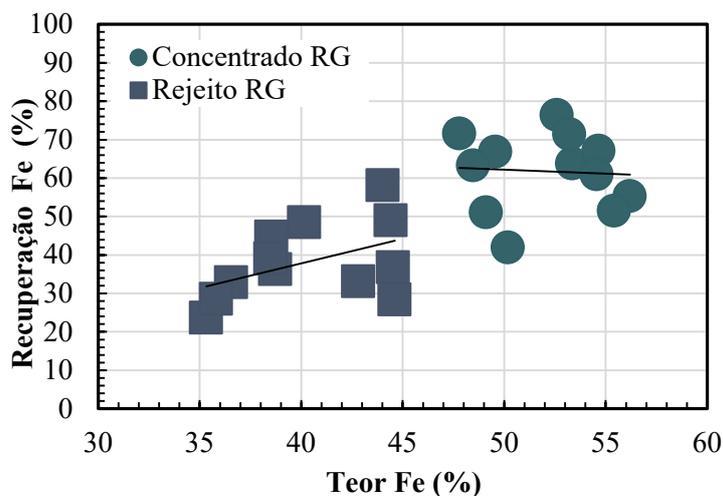


Figura 1: Curva de teor versus recuperação de Fe na flotação de lamas.

A Figura 2 apresenta o comportamento da recuperação metalúrgica do Fe mediante a dosagem do coletor Flotador 16939 e a variação do pH. A maior recuperação metalúrgica atingida foi de 76,4%, com a dosagem de 150 g/t no pH de 10,5. Para a dosagem de 200 g/t, a maior recuperação, de 71,4%, foi alcançada com um pH de 10. Em relação às demais dosagens, o pH 10,5 demonstrou superioridade, resultando em de recuperação de 67,1% e 55,3% para as dosagens de 300 g/t e 450 g/t, respectivamente. Os ensaios com pH 10 também apresentaram uma tendência semelhante àqueles realizados com pH 10,5 em termos de recuperação metalúrgica.

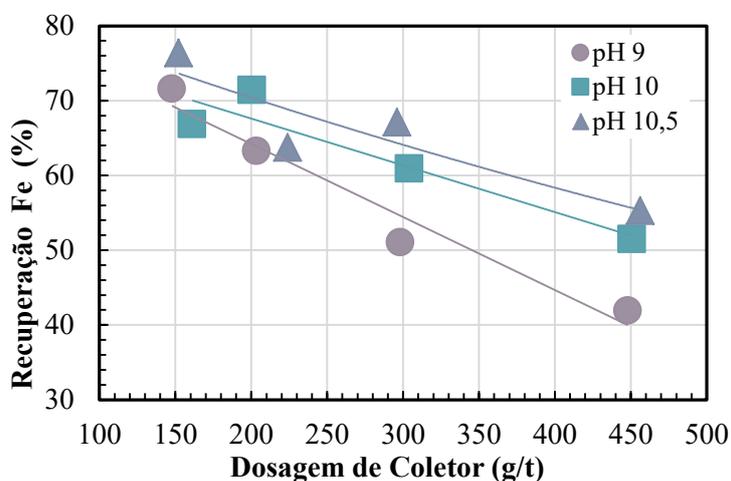


Figura 2: Efeito do pH sobre a recuperação de Fe nos ensaios e flotação com o coletor Flotador 16939.

Analisando o comportamento do teor de Fe do concentrado rougher (Figura 3) observa-se que para todas as dosagens de coletor testadas os testes com o pH 9 obtiveram resultados entre 47,8% e 50,2% (resultados inferiores comparados aos com as demais faixas de pH). O teor máximo de 56,2% foi alcançado com o pH 10,5 para uma dosagem de 456 g/t. Já os ensaios feitos com pH 10 nas dosagens 200 g/t até 456 g/t apresentaram valores próximos aos alcançados com pH 10,5.

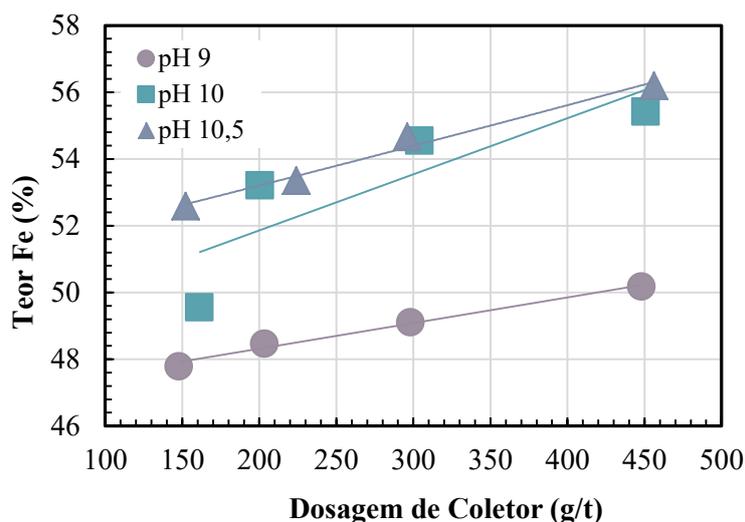


Figura 3: Efeito do pH e dosagem de coletor Flotador 16939 sobre o teor de Fe nos ensaios de flotação

O teor de SiO₂ variou entre 5,1 e 17,1%, sendo os menores valores atingidos nas faixas mais altas de pH. Para o maior teor de Fe o teor de SiO₂ analisado foi o menor entre os demais (5,1%).

5. CONCLUSÃO

A partir deste estudo, constatou-se que, para esta amostra de lama de ferro, o pH 9 apresentou resultados inferiores tanto em teor quanto em recuperação de Fe, comparado aos pH's 10 e 10,5, independentemente da dosagem de coletor. Além disso, observou-se que uma maior dosagem de coletor resultou em teores mais altos de Fe, mas com menor recuperação metalúrgica.

Os resultados indicaram que melhor resultado foi obtido com uma dosagem de coletor de 456 g/t, em pH 10,5. O concentrado *rougher* deste ensaio específico alcançou um teor de Fe de 56,2%, recuperação metalúrgica de Fe de 55,3%, e teor de SiO₂ de 5,1%. Os baixos teores de Fe no concentrado final podem ser explicados pela grande presença de goethita como o principal portador de Fe ao invés da hematita, principal mineral encontrado nos depósitos brasileiros.

6. AGRADECIMENTOS

A autora agradece ao orientador e coorientadora, pela oportunidade e conhecimentos repassados, à equipe envolvida na realização deste projeto, ao CETEM/MCTI pelo suporte para execução deste estudo, e ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FILIPPOV, L.O.; SEVEROV, V.V.; FILIPPOVA, I.V. An overview of beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation. *International Journal of Mineral Processing*. 127. pp 62-69. 2014.

LIMA, N.P.; LIMA, R.M.F. (2019). Influência do tamanho das partículas na flotação de minério de ferro. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(3), 2944-2953.

ROCHA, L.; PERES, A.E.C. Aproveitamento econômico das lamas de ferro. *Rem: Revista Escola de Minas*, [s. l.], vol. 62, n. 3, p. 291-295, 2009.

SANTOS, G.H.; VIEIRA, L.C. (2022). Recovery of ultrafine iron ore particles using flotation. *Minerals*, 12(8), 999.

OLIVEIRA, J.F. Flotação. Setor Mineral: Tendências Tecnológicas. Texto elaborado para o projeto Setor Mineral – Tendências Tecnológicas do Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, 2006.

THELLA, J.S.; MUKHERJEE, A.K.; SRIKAKULAPU, N.G. Processing of high alumina iron ore slimes using classification and flotation. Powder Technology. 217. pp 418-426. 2012

MOREIRA, L.M.; SOUZA, A.V. (2023). Utilization of biosurfactants in the flotation of iron ore fines. Chemical Engineering Journal, 450, 138313.

PEREIRA, J.M.; MOURA, L.R. (2024). Application of polymeric reagents in iron ore flotation. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 130(1), 23-34.

PISO FORMADO POR RESÍDUOS DO MÁRMORE BEGE BAHIA E RESINA COM CIRCUITO BASEADO EM SENSOR PIEZZO PARA GERAÇÃO DE ENERGIA

FLOOR MADE FROM BEIGE BAHIA MARBLE RESIDUES AND RESIN WITH CIRCUIT BASED ON PIEZOELECTRIC SENSOR FOR ENERGY GENERATION

Lucas Marques Palermo de Aguiar

Aluno de engenharia elétrica, 6º período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM
lucasma2000@poli.ufrj.br

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

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

Marceli do Nascimento da Conceição

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

RESUMO

Um dos grandes papéis do estudo de engenharia elétrica é buscar fontes renováveis que se mostrem suficientemente eficientes para conseguir abastecer a demanda energética atual. Para alcançar esse objetivo, diversas formas de geração de energia como a eólica, solar, hidrelétrica, são constantemente aprimoradas e estudadas, visando aumentar cada vez mais sua eficiência. Nesse cenário, a procura por novas formas de geração de energia também se mostra crucial para se resolver a questão energética global. Tendo em vista isso, materiais piezoelétricos têm sido estudados como uma possível forma de geração de energia em média e pequena escala. O uso de cristais piezos não são recentes no mundo da eletrônica, já fazendo parte de diversos circuitos para sensoriamento, sendo importantes sobretudo para detecção de vibrações, variação de pressão e deformação sobre o material. Todavia, explorar sua capacidade para geração de energia a ser consumida por diversos tipos de cargas é um estudo que teve como objetivo esse trabalho. Para isso, foi montado um circuito contendo pastilhas piezoelétricas em conjunto com o microcontrolador Arduino Uno, aderido à base da rocha artificial formada com resíduos do Mármore Bege Bahia. Desse modo, o sinal gerado pelo piezo era enviado para o Arduino, visando processá-lo e posteriormente alimentar os LEDs por meio da sua própria alimentação interna. Assim, mantendo-se uma taxa constante de energia pôde-se realizar o acendimento das luzes à medida que se exercia uma força normal ao piso.

Palavras-chave: piezoeletricidade, resíduos de mármore bege bahia, geração de energia.

ABSTRACT

One of the major roles of the study of electrical engineering is to search for renewable sources that prove to be efficient enough to be able to meet current energy demand. To achieve this objective, various forms of energy generation, such as wind, solar and hydroelectric, are constantly improved and studied, aiming to increasingly increase their efficiency. In this scenario, the search for new forms of energy generation is also crucial to solving the global energy issue. With this in mind, piezoelectric materials have been studied as a possible way of generating energy on a medium and small scale. The use of piezo crystals is not new in the world of electronics, they are already part of several sensing circuits, being important above all for detecting vibrations, pressure variations and deformation on the material. However, exploring its capacity to generate energy to be consumed by different types of loads is a study

whose objective in this work was to assemble a piezo circuit using the Arduino Uno microcontroller adhered to the base of artificial rock formed with residues of Bahia Beige Marble. In this way, the signal generated by the piezo was only for the Arduino to process and subsequently power the LEDs through its own internal power supply. Thus, maintaining a constant energy rate, it was possible to turn on the lights as the force of stepping on the floor was exerted.

Keywords: piezoelectricity, dimension stones waste, power generation.

1. INTRODUÇÃO

A produção e o consumo de rochas ornamentais no Brasil apresentou crescimento notável nas últimas décadas, devido sua utilização em revestimentos externos de prédios, pisos, paredes, mesas, pias, etc. O processo de extração de rochas ornamentais começa nas pedreiras, onde essa rocha é encontrada na sua forma natural. O bloco rochoso é extraído através de cortes realizados com fios diamantados, onde é então levado às serrarias para realização do beneficiamento e geração das chapas finais. Nesse contexto, o Estado da Bahia posiciona-se como o terceiro maior produtor de rochas ornamentais do Brasil, possuindo a mais completa diversidade de cores de rochas do país, que vão desde as suas mais famosas rochas azuis, passando para uma variedade de cores incluindo-se mármore, granitos, arenitos e conglomerados. Destaca-se o calcário conhecido comercialmente como Bege Bahia que é um material abundante na região do rio Salitre.. É identificado como mármore quando, além do padrão estético tão apreciado no Brasil, evidenciam-se as propriedades físicas e tecnológicas do material utilizado como rocha ornamental conhecido como Mármore Bege Bahia. No entanto, desde a lavra ao beneficiamento gera-se uma quantidade significativa de resíduos que ultrapassa 80% sendo um grave problema ambiental que precisa ser mitigado (VIDAL, et al., 2019; RIBEIRO 2022).

2. OBJETIVO

O objetivo do trabalho foi utilizar cristais piezoelétricos aderidos em rochas formadas por resíduo do Mármore Bege Bahia, utilizando o microcontrolador Arduino Uno, para geração de energia elétrica devido à pressão exercida pela pisada na rocha.

3. METODOLOGIA

3.1 Material Utilizado

O material utilizado consiste em pastilhas piezoelétricas de diâmetros de 25 e 35mm, um microcontrolador Arduino, periféricos eletrônicos para elaboração dos circuitos - como resistores e fios de cobre, além de uma pedra artificial de Bege Bahia, onde o sistema é acoplado.

3.2 Ensaio da Tensão Produzida por Pastilhas de 25mm e 35mm

O primeiro passo, anterior à montagem dos circuitos, foi avaliar se a diferença em diâmetro das pastilhas piezoelétricas afetava a eficiência para conversão eletromecânica de energia. Para isso, foi montado um esquema de conexão com um osciloscópio e cada pastilha (Figura 1), visando identificar se havia uma relação entre o tamanho da pastilha piezoelétrica e a tensão de pico produzida.

Na ausência de prensa para controlar a pressão aplicada com precisão, foram realizadas 100 medições de tensão para o pisar de um mesmo indivíduo. O número grande de medições teve como objetivo principal reduzir o erro presente na variação de pressão aplicada e tentar obter um resultado médio mais fidedigno para ser feita a comparação.



Figura 1: Circuito para medição da tensão produzida por cada pastilha.

3.3 Montagem do Circuito

Para fazer a montagem de um circuito que se baseava na emissão de sinal de um piezo para acionar o sistema de iluminação, utilizou-se o microcontrolador Arduino Uno e outros componentes eletrônicos, tais como resistores e fios de cobre. Desse modo, o sinal gerado pelo piezo era enviado ao microcontrolador, que por sua vez foi responsável por analisar esse sinal e posteriormente realizar a alimentação dos LEDs, resultando uma taxa constante de energia capaz de manter as luzes acesas (Figura 2).

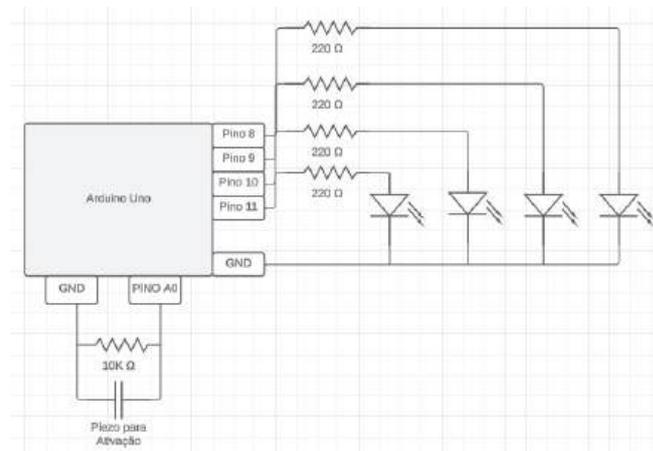


Figura 2: Esquemático do circuito.

3.4 Software Utilizado

Para podermos controlar os diversos pinos digitais e analógicos do Arduino, foi usado o software *Vscode* para ser escrito um código em C++. Dessa forma, o objetivo do código era ser capaz de interpretar um determinado valor de tensão da pastilha fazendo uso de um limiar de sinal recebido. Assim, pôde-se ter certeza de que a energia recebida não era proveniente de ruídos que poderiam impactar o piezo, mas de uma pisada para de fato ser ativado o circuito de iluminação. Após essa verificação do sinal recebido, os pinos digitais do Arduino iriam energizar os LEDs conectados no terminal do controlador acendendo um de cada vez em um intervalo de 500ms, simulando a utilização do circuito para acendimento das luzes de uma escadaria.

3.5 Protótipo

Montou-se um protótipo do piso contendo o circuito com a quantidade de pastilhas adequadas na parte inferior (Figura 3A) e à medida que as pessoas exercerem uma força normal ao piso o sistema gera o sinal elétrico (Figura 3B). Tal circuito foi interligado a uma maquete que representa um sistema de casas onde as lâmpadas se acendem com o estresse mecânico aplicado ao piso material.

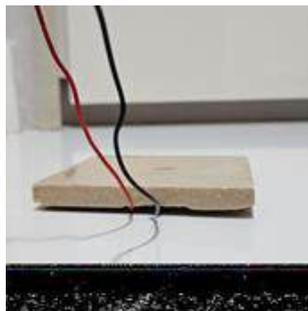


Figura 3A: Piso com a pastilha.

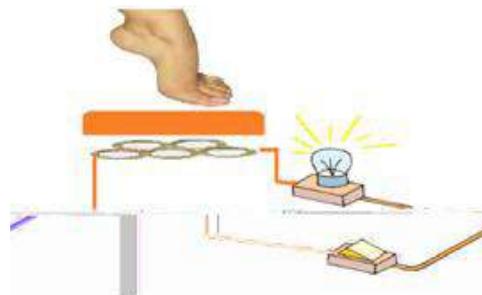


Figura 3B: Geração de energia pela força da pisada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Pela análise dos dados obtidos, não houve uma variação notória ao utilizarmos pastilhas de 25mm ou 35mm. A mediana da tensão gerada – linha preta dentro dos blocos – e o terceiro quartil – face superior dos blocos, se mostram suficientemente próximos, não havendo justificativa para ser optado um piezo em detrimento do outro.

Os box-plots (Figura 4) apresentam os resultados comparativos de tensão gerada por cada pastilha em osciloscópio, os quais verificam que piezos geram energia na forma de corrente alternada, sendo as de diâmetro de 25mm mais eficazes, sendo escolhidas para montagem do sistema.

Uma grande vantagem de o microcontrolador ser acoplado ao circuito é a versatilidade que isso traz ao protótipo. Uma vez que o Arduino permite que seja escrito um código capaz de controlar seus diversos pinos digitais e analógicos, poderíamos associar outros periféricos ao circuito, tais como motores, displays de LCD, sensores diversos e quaisquer outros componentes eletrônicos que possam ser controlados via o microcontrolador.

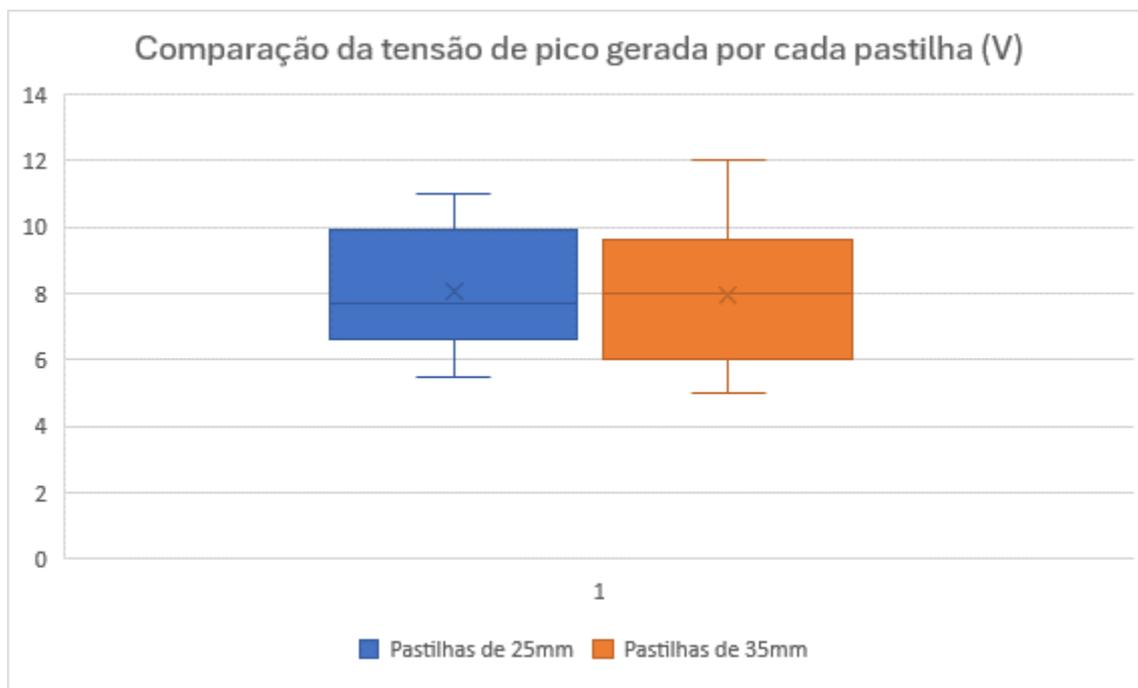


Figura 4: Box-Plot de cada pastilha após medição no osciloscópio.

Baseado nos resultados obtidos, pôde-se montar um piso constituído com os piezos de 25 mm que foram afixados na parte inferior do piso de Mármore Bege Bahia. Desse piso saiu um conjunto de fios que se associavam aos LEDs de uma maquete que simula uma residência, e ao pressionar a plataforma de rocha ornamental, um sinal é enviado para uma entrada do Arduino que acionou todo o sistema de iluminação, como verificado na Figura 5.



Figura 5: Protótipo da rocha com as pastilhas interligadas na maquete.

5. CONCLUSÃO

Pôde-se concluir a possibilidade de geração de um piso constituído de resíduos de rochas constituído em sua base de pastilhas de 25mm formando um circuito constituído de um microcontrolador e um piezo para enviar um sinal de controle para o LED. Ademais, o sistema eletrônico juntamente com o piso artificial se mostrou funcional para geração de energia, sendo corretamente ativado ao se aplicar pressão normal à pastilha.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CETEM e UFRJ pela infraestrutura e ao CNPq pela bolsa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ribeiro, R.C.C. (2022) Geração de Pisos geradores de energia contendo resíduos do Mármore Bege Bahia, Chamada CNPq/CT- Mineral Nº 28/2022 - PD&I, Gestão e Extensão Tecnológica, Infraestrutura Laboratorial, Capacitação e Formação de RH para Mineração e Transformação Mineral em Micro, Pequena e Média Escala.

Sodano, H.A.; Park, G.; Leo, D.L.; INMAN, D.J. (2003) Use of piezoelectric energy harvesting devices for charging batteries, in Smart Structures and Materials: Smart Sensor Technology and Measurement Systems, pp. 101-108, San Diego, California, USA.

KIM, Y.G. (2022) Piezoelectric strain sensor with high sensitivity and high stretchability based on kirigami design cutting. npj Flexible Electronics, vol. 6, n. 1.

SAFAEI, M.; SODANO, H.A.; ANTON, S.R. (2019). A review of energy harvesting using piezoelectric materials: State-of-the-art a decade later (2008-2018). Smart Materials and Structures, vol. 28, n. 11.

VIDAL, F.W.H.; GUERRA, E.A.; ARRAES, T.M.; SILVA, C.F.C.E.; COSTA, J.A.V.; BEZERRA, F.D.; SILVA FILHO, R.T.; BRAGA, T.E.N.; CASTRO, N.F. (2019). Apoio do governo federal ao desenvolvimento tecnológico e à extensão tecnológica para arranjos produtivos locais (APL) de base mineral caso APL de rochas ornamentais.

CARACTERIZAÇÃO DOS FINOS GERADOS NO BENEFICIAMENTO DE ROCHAS ORNAMENTAIS PARA APLICAÇÃO EM CERÂMICA VERMELHA

CHARACTERIZATION OF FINES GENERATED IN THE PROCESSING OF ORNAMENTAL STONES FOR APPLICATION IN RED CERAMIC

Lucielen Ribeiro de Oliveira dos Anjos

Aluna de Graduação da Engenharia de Minas, 9º período
Instituto Federal do Espírito Santo
Período PIBITI/CETEM: março de 2024 a agosto de 2024
oliveiralucielenoliveira@gmail.com

Leonardo Luiz Lyrio da Silveira

Orientador, Geólogo, D.Sc.
leolysil@cetem.gov.br

Mariane Costalonga de Aguiar

Coorientadora, Química, D.Sc.
maguiar@cetem.gov.br

RESUMO

O Brasil destaca-se como um dos maiores produtores e exportadores de rochas ornamentais no mundo, resultando na geração significativa de finos durante o beneficiamento dessas rochas, conhecidos como FiBRO. Esse setor possui grande importância social e econômica devido à sua expressiva produção, tanto para o mercado interno quanto para exportação, além dos muitos empregos diretamente relacionados com essas indústrias. O estado do Espírito Santo é responsável por mais de metade das exportações brasileiras de rochas ornamentais. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi caracterizar os finos do beneficiamento de rochas ornamentais denominados de FiBRO, e avaliar seu potencial para a fabricação de artefatos de cerâmica vermelha. Foi realizado ensaios de caracterização do FiBRO por meio da técnica de fluorescência de raio-X, análise granulométrica e a densidade real. Posteriormente, foi utilizado a instrução normativa (nº12-N de 22 de agosto de 2023) e o Termo de Referência para o uso do FiBRO na fabricação de artefatos de cerâmica vermelha para avaliar se o material de estudo está dentro dos parâmetros de uso. Os resultados indicaram que o FiBRO avaliado possui um grande potencial para a fabricação de artefatos de cerâmica vermelha, devido às suas quantidades significativas de fundentes. Além disso, o FiBRO atende a todos os parâmetros estipulados no Termo de Referência para uso na fabricação de artefatos cerâmicos, o que o torna apto para ser utilizado diretamente à massa cerâmica. Esse material pode contribuir para a melhoria das propriedades da cerâmica, tornando-se valioso no processo de fabricação.

Palavras-chave: caracterização, FiBRO, artefatos cerâmicos.

ABSTRACT

Brazil stands out as one of the largest producers and exporters of ornamental stones in the world, resulting in the significant generation of fines during the processing of these stones, known as FiBRO. This sector has great social and economic importance due to its significant production, both for the domestic market and for export, in addition to the many jobs directly related to these industries. The state of Espírito Santo is responsible for more than half of Brazilian ornamental stone exports. Therefore, the objective of this work was to characterize the fines from the processing of ornamental stones called FiBRO, and evaluate their potential for the manufacture of red ceramic artifacts. FiBRO characterization tests were carried out using the X-ray fluorescence technique, granulometric analysis and real density. Subsequently, the normative instruction (nº12-N of August 22, 2023) and the Terms of Reference for the use of FiBRO in the manufacture of red ceramic artifacts were used to assess whether this material is

within the parameters of use. The results indicated that the evaluated FiBRO has great potential for the manufacture of red ceramic artifacts, due to its significant amounts of flux. Furthermore, FiBRO meets all the parameters stipulated in the Terms of Reference for use in the manufacture of ceramic artifacts, which makes it suitable for use directly with the ceramic mass. This material can contribute to improving the properties of ceramics, making it valuable in the manufacturing process.

Keywords: characterization, FiBRO, ceramic artifacts.

1. INTRODUÇÃO

As exportações brasileiras do 1º trimestre somaram US\$ 384,8 milhões e 639,6 mil t, com variação positiva de respectivamente 16,3% e 14,0% frente ao mesmo período de 2023. O faturamento do mês de abril (US\$ 108,2 milhões) repetiu o bom desempenho registrado no mês de janeiro (US\$ 109,0 milhões). As exportações do Espírito Santo somaram US\$ 321,9 milhões e 491,0 mil t, correspondentes respectivamente a 83,7% e 76,8% do total das exportações brasileiras de rochas. (ABIROCHAS, 2024).

O Espírito Santo é responsável por mais da metade das exportações de rochas ornamentais brasileiras, onde o setor é de grande importância econômica, gerando emprego e trazendo rendas para os municípios, sendo um deles o município de Cachoeiro de Itapemirim.

As rochas ornamentais em sua etapa de beneficiamento geram grandes quantidades de finos do beneficiamento de rochas ornamentais denominado de FiBRO. Com a necessidade de aproveitar esse material gerado em ordem de milhões de toneladas e contribuir com o desenvolvimento sustentável, foi publicada uma Instrução Normativa (nº12-N de 22 de agosto de 2023) e um Termo de Referência para o uso do FiBRO na fabricação de artefatos de cerâmica vermelha, publicado pelo Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos-IEMA.

Os artefatos de cerâmica vermelha fabricados com o FiBRO devem atender aos requisitos e os limites determinados por normas referência, sendo elas, ABNT 15270-1 (2023) Componentes cerâmicos – Blocos e tijolos para alvenaria Parte 1: Requisitos, ABNT 15270-2 (2023) Componentes cerâmicos – Blocos e tijolos para alvenaria Parte 2: Métodos de ensaios e ABNT 15310 (2009) Componentes cerâmicos - Telhas - Terminologia, requisitos e métodos de ensaio.

A cerâmica vermelha é um importante segmento para utilização do FiBRO. Diversos estudos indicam que este material aprimora as propriedades da cerâmica vermelha, incluindo a redução da absorção de água e da porosidade, além do aumento da resistência mecânica (GADIOLI et al. 2022; AGUIAR et al. 2022; AMORIM et al. 2023). Com isso, a utilização do FiBRO é uma alternativa ambiental para a redução do impacto ambiental e para a contribuição da economia circular.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi caracterizar os finos do beneficiamento de rochas ornamentais denominados de FiBRO, e avaliar seu potencial para a fabricação de artefatos de cerâmica vermelha.

3. METODOLOGIA

Para realização deste trabalho, foram coletados o FiBRO proveniente de uma indústria em Cachoeiro de Itapemirim-ES, onde posteriormente, foram realizados ensaios de caracterização.

A análise de fluorescência de raios-X (FRX) foi conduzida utilizando um espectrômetro Bruker, modelo S2 Ranger, por meio de uma abordagem semiquantitativa (standardless). A amostra foi preparada utilizando uma prensa manual Mauthe Maschinenbau, modelo PE 010, com um molde de 40 mm de diâmetro. A pressão aplicada foi de 20 toneladas durante 15 minutos. O aglomerante utilizado foi o ácido bórico (H_3BO_3), na proporção de 8 g de amostra seca a

105 °C para 2 g de ácido. Os resultados foram expressos em porcentagem (%), calculados como óxidos e normalizados a 100%.

A determinação da perda por calcinação (PPC) foi realizada utilizando o forno mufla INTI modelo FL1300/20. A amostra foi mantida a 1000 °C por 2 horas no forno e, após o resfriamento, foi pesada na balança analítica modelo Shimadzu AUY-220, com precisão de 0,0001 g, para a determinação da perda por calcinação.

A análise de difração de raios-X (DRX) foi determinada pelo método do pó. Foram coletados em um equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co K α (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 5 a 80° 2 θ .

A análise granulométrica foi obtida no equipamento Malvern Mastersizer utilizando a técnica de espalhamento de luz laser de baixo ângulo, conhecida genericamente por “espalhamento de luz”.

A densidade real foi determinada por picnometria de acordo com a norma DNER-ME 084/95 (DNE, 1995).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta a composição química do FiBRO, que é predominantemente composto por SiO₂, associado ao quartzo presente no material, conforme evidenciado na análise de DRX. O FiBRO também apresenta uma alta porcentagem de Fe₂O₃, que, na cerâmica vermelha, contribui para a coloração avermelhada das peças após a queima. De acordo com o Termo de Referência, para a fabricação de cerâmicas de coloração clara, o teor de Fe₂O₃ deve ser \leq 3%. Portanto, esse FiBRO não é adequado para produtos de coloração clara devido ao seu alto teor de Fe₂O₃.

Nota-se também quantidades significativas de óxidos alcalinos no FiBRO. Esses óxidos são benéficos para os artefatos cerâmicos pois contribuem com a formação de fase líquida durante a etapa de queima.

Tabela 1: Composição química do FiBRO.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	BaO	MnO	Outros	PPC
57,1	14,7	8,39	5,62	4,08	2,90	2,33	2,26	0,97	0,25	0,20	0,12	0,46	0,62

A Figura 1 apresenta o difratograma de raios-X do FiBRO. Nota-se a presença dos minerais quartzo (SiO₂), biotita (K(Mg, Fe₊₂)₃(Al, Fe₊₃)₃Si₃O₁₀(OH, F)₂), albita (Na (Si₃Al) O₈), microclina (KAlSi₃O₈) e hornblenda (Ca, Na)_{2.26}(Mg, Fe, Al)_{5.15}(Si, Al)₈O₂₂(OH)₂.

O quartzo atua como mineral predominante, conforme demonstra a composição química da FRX, os demais são impurezas, que eventualmente podem ser benéficos ao processamento cerâmico.

O Termo de Referência especifica que o FiBRO não deve conter teores de carbonatos superiores a 3%, pois concentrações acima desse valor podem causar efeitos deletérios nos artefatos de cerâmica vermelha. No difratograma do FiBRO analisado, não há presença de carbonatos. Portanto, o FiBRO é adequado para a fabricação de artefatos de cerâmica vermelha, atendendo, assim, às especificações exigidas.

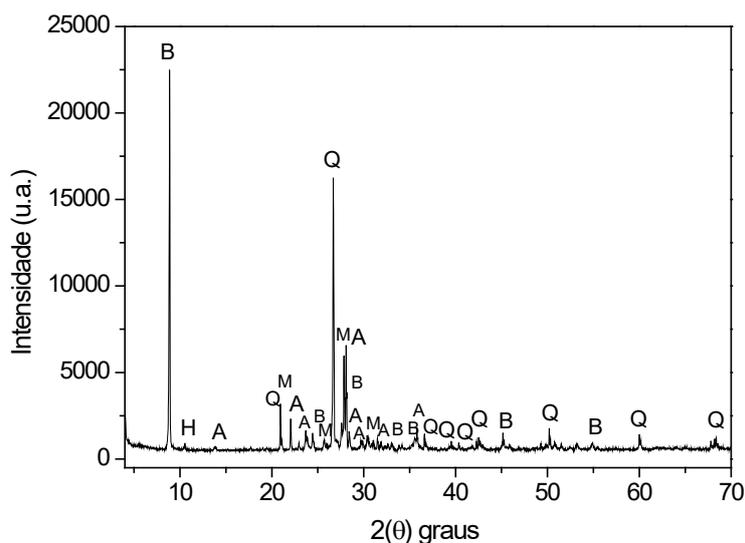


Figura 1: Difratoograma de raios-X do FiBRO.
 Q = Quartzo, B = Biotita, A = Albita, M = Microclina, H = Hornblenda.

A Figura 2 apresenta a análise granulométrica do FiBRO, evidenciando que se trata de um material de granulometria fina e não plástico. A maior parte do FiBRO está na faixa do silte, devido à sua natureza mais fina.

Para a determinação das distribuições de tamanho de partícula, o FiBRO deve atender aos limites estipulados no Termo de Referência, que são partículas abaixo de 2 mm. O FiBRO cumpre esses requisitos granulométricos, atendendo aos parâmetros estabelecidos.

Assim, o FiBRO pode ser adicionado diretamente à massa cerâmica, dispensando qualquer etapa de trituração prévia, o que reduziria os custos do processamento cerâmico.

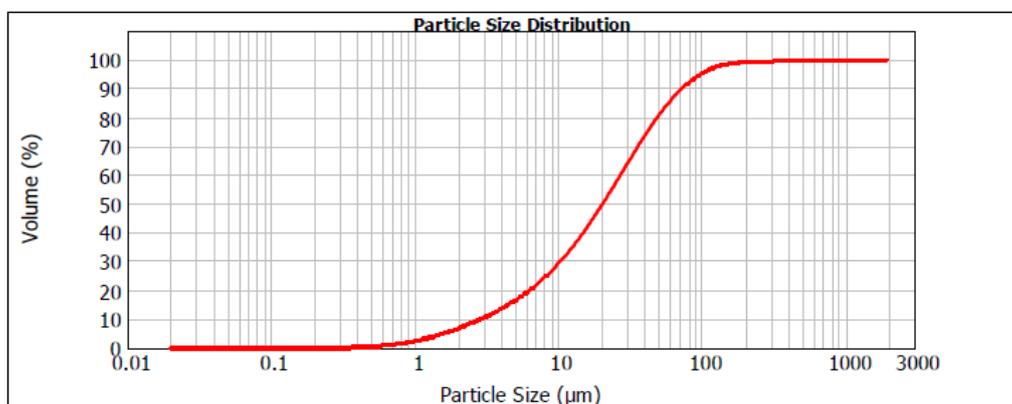


Figura 2: Análise granulométrica do FiBRO.

A Tabela 2 apresenta a densidade real dos grãos do FiBRO. O valor da densidade real das partículas varia de acordo com a composição mineralógica do material.

Os valores de densidade encontrados, estão dentro dos valores da densidade real dos grãos do FiBRO encontrados na literatura.

Tabela 2: Densidade do FiBRO.

Densidade	
FiBRO	2,69 g/cm ³

5. CONCLUSÃO

A caracterização do FiBRO apresentou uma composição química benéfica para o processamento cerâmico, devido à presença de quantidades significativas de óxidos alcalinos que atuam como fundentes na etapa de queima. O principal constituinte do FiBRO é a sílica (SiO_2), que está presente na forma de aluminossilicatos e quartzo. A sílica contribui para ajustar a plasticidade, proporcionando um maior controle dimensional das peças durante a queima.

O FiBRO não apresenta plasticidade, e suas partículas têm tamanhos inferiores a 2 mm. Além disso, não apresenta carbonatos em sua composição, atendendo, assim, aos critérios do Termo de Referência para o reuso do FiBRO na fabricação de artefatos de cerâmica vermelha.

Contudo, a caracterização das matérias-primas para serem utilizadas na fabricação de artefatos de cerâmica vermelha é extremamente importante. Ela garante a qualidade, assegurando que os materiais tenham propriedades uniformes, prevenindo defeitos durante a fabricação e uso final. Além disso, contribui para produtos de alta qualidade e que atendam às normas e padrões nacionais e internacionais.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa concedida (processo nº 105988/2024-3), ao meu orientador Leonardo Luiz Lyrio da Silveira e à minha coorientadora Mariane Costalonga de Aguiar, pelo apoio e ensinamentos na realização dos estudos e ao Pesquisador Kayrone Marvila pela colaboração na pesquisa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais – Síntese das Exportações Brasileiras de Rochas Ornamentais e de Revestimento no 1º quadrimestre de 2024. Disponível em: <<https://abirochas.com.br/balancos>> Acesso em junho. 2024.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15270-1: Componentes cerâmicos – Blocos e tijolos para alvenaria. Parte 1: Requisitos. ABNT, 2023.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15270-2: Componentes cerâmicos – Blocos e tijolos para alvenaria. Parte 2: Métodos de ensaio. ABNT, 2023.

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

AMORIM, M.M.; AGUIAR, M.C.; ALMEIDA, K.M.; SANT’ANA, M.A.K.; GADIOLI, M.C.B. Incorporação de resíduos de rochas ornamentais na produção de cerâmica vermelha: uma abordagem sustentável. OBSERVATORIO DE LA ECONOMÍA LATINOAMERICANA, vol. 21, p. 18712-18724, 2023.

Departamento Nacional de Estradas de Rodagem. DNER-ME 084/95 – Agregado miúdo. Determinação da densidade real. Rio de Janeiro: DNER, 1995.

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, 15, 5635. 2022.

INSTRUÇÃO NORMATIVA – Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos – IEMA. 2023.

TERMO DE REFERÊNCIA. Termo de Referência para reuso de FIBRO em empresas de fabricação de artefatos de cerâmica e concreto. Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos – IEMA. 2023.

ANÁLISE DA MINERAÇÃO URBANA DE RESÍDUOS ELETROELETRÔNICOS PARA OBTENÇÃO DE MINERAIS CRÍTICOS E ESTRATÉGICOS (MCE) NO BRASIL

ANALYSIS OF URBAN MINING OF ELECTRO-ELECTRONIC WASTE TO OBTAIN CRITICAL AND STRATEGIC MINERALS (MCE) IN BRAZIL

Luiza Elena Reckziegel

Aluno de Graduação de Engenharia Ambiental, 3º período, Universidade
Federal do Rio de Janeiro

Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: junho de 2024 a agosto de 2024

Lúcia Helena Xavier

Orientador, Bióloga, DSc

lxavier@cetem.gov.br

RESUMO

A partir do aumento da demanda por minerais críticos e estratégicos a mineração urbana surge enquanto uma solução eficiente para a recuperação de valor e de suprimentos através de estoques antropogênicos. A mineração urbana é viabilizada para realizar a recuperação de recursos a partir de fontes secundárias, consumindo menos energia e materiais. Este estudo tem como objetivo analisar a mineração urbana, considerando o potencial de recuperação de minerais críticos e estratégicos a partir de resíduos eletroeletrônicos. Para tanto, a partir de um levantamento bibliográfico e qualitativo, junto com visitas técnicas e entrevistas sobre o tema, foi realizada a análise da eficiência da mineração urbana no Brasil. Os resultados sugerem que a mineração urbana contribuirá com a aplicação dos princípios da economia circular por meio da recuperação eficiente de recursos e mitigação dos impactos na gestão de resíduos, resultando na redução da incerteza em relação ao fornecimento de minerais críticos e estratégicos. O estudo ainda aponta o potencial de recuperação de materiais secundários a partir da gestão dos resíduos de equipamentos eletroeletrônicos no Brasil.

Palavras-chave: mineração urbana; economia circular; minerais críticos e estratégicos (MCE).

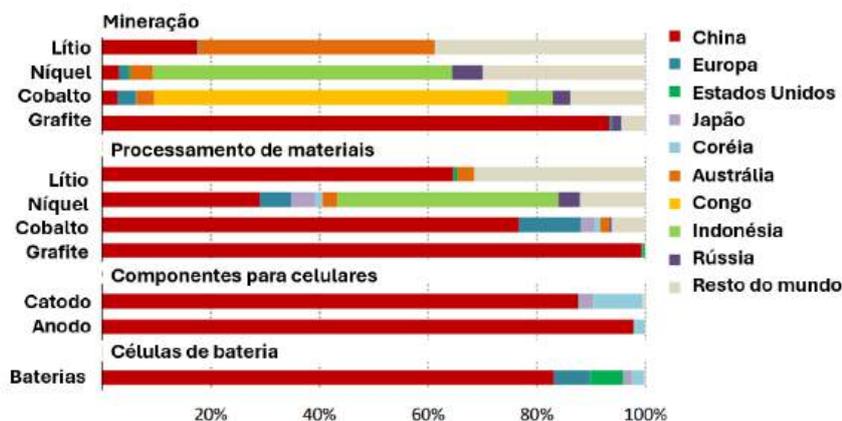
ABSTRACT

Due to the increase in demand for critical and strategic minerals, urban mining emerges as an efficient solution for recovering value and supplies through anthropogenic stocks. Urban mining is made possible to recover resources from secondary sources, consuming less energy and materials. This study aims to analyze urban mining, considering the potential for recovery of critical and strategic minerals from electronic waste. To this end, based on a bibliographic and qualitative survey, together with technical visits and interviews on the topic, an analysis of the efficiency of urban mining in Brazil was carried out. The results suggest that urban mining will contribute to the application of circular economy principles through efficient resource recovery and mitigation of impacts on waste management, resulting in reduced uncertainty regarding the supply of critical and strategic minerals. The study also highlights the potential for recovery of secondary materials from the management of waste from electrical and electronic equipment in Brazil.

Keywords: urban mining; circular economy; critical and strategic minerals.

1. INTRODUÇÃO

As metas globais de redução da emissão de gás carbônico postuladas a partir do Acordo de Paris tornou urgente a busca por opções mais sustentáveis de suprimento energético. Um exemplo disso é o surgimento de tecnologias voltadas à eletrificação da mobilidade, por meio do uso de baterias, que passaram a ser priorizadas nas últimas décadas. Com isso, os recursos minerais que são utilizados, para a produção dos componentes das baterias e outros eletrônicos, experimentaram um aumento significativo na demanda (IEA, 2024).



Fonte: IEA, 2024. Disponível em: <<https://iea.blob.core.windows.net/assets/cb39c1bf-d2b3-446d-8c35-aae6b1f3a4a0/BatteriesandSecureEnergyTransitions.pdf>>.

Figura 1. Distribuição geográfica da cadeia global de suprimentos de baterias.

A escassez de recursos naturais, resultado do aumento da demanda por minerais críticos e estratégicos, em conjunto com o aumento da quantidade de resíduos sem destinação correta, provocou a necessidade de explorar novas abordagens para a gestão, recirculação e o reaproveitamento dos recursos em uso. Assim, a mineração urbana emergiu como uma alternativa para recuperar os recursos secundários valiosos dos resíduos sólidos, de modo a minimizar a exploração ambiental, o esgotamento das reservas naturais e promover a economia circular (XAVIER et al., 2021).

A economia circular é contemplada por um sistema regenerativo e restaurativo. Diferente da economia linear, os processos circulares buscam reduzir o uso de materiais virgens, a fim de priorizar a utilização de insumos oriundos de resíduos e estimular o ciclo desses materiais (GOMES et al., 2020), ou seja, resíduos são considerados recursos (CUCCHIELLA et al., 2015).

Além de contribuir com o mercado da reciclagem e gerar benefícios socioeconômicos, a mineração urbana reforça o conceito de recurso renovável ao apresentar grande potencial no fornecimento de minerais antropogênicos (XAVIER et al., 2023), como, por exemplo, cobre, níquel e cobalto, altamente demandados para o processamento de produtos necessários para a transição energética.

2. OBJETIVO

O objetivo principal da pesquisa é descrever uma análise da mineração urbana, através do processamento de REEE e recuperação de materiais secundários, com destaque aos minerais críticos e estratégicos.

3. METODOLOGIA

O presente artigo é um estudo baseado em uma revisão de literatura, seguido de uma pesquisa qualitativa para obter e comparar informações sobre os processos adotados na mineração urbana, a fim de descrever o funcionamento do processamento de resíduos eletroeletrônicos. Para isso, foram realizadas pesquisas nas plataformas de pesquisa Science Direct; Google Acadêmico, Google e Scielo. Posteriormente, o andamento da pesquisa se deu através de visitas técnicas às empresas e indústrias na região da capital de São Paulo, em conjunto com o Projeto RECUPER3 do CETEM/MCTI.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A nomenclatura “crítica” e “estratégica” aplicada a alguns minerais está associada à dependência da cadeia de suprimento e ao valor econômico, por isso, é variável para cada país. Assim, os minerais críticos estão atrelados ao suprimento e à sua importância na cadeia de valor de determinado local. Por outro lado, os minerais estratégicos são caracterizados pela vantagem comercial que conferem ao país com dotação mineral (DE TOMI et al., 2024).

A busca por fontes alternativas de energia leva ao crescimento da demanda de minerais críticos e estratégicos, e evidencia problemas ambientais relacionados à extração e à falta de gestão desses materiais após o consumo (CRUZ-SOTELO et al., 2017). Os impactos associados podem ser terrestres, aquáticos e atmosféricos, relacionados principalmente ao descarte inadequado dos resíduos e do manuseio incorreto (DE OLIVEIRA et al., 2017). Dessa maneira, a mineração urbana, com foco nos REEE, surge para realizar a obtenção desses minerais finitos por meio de fontes secundárias.

Ainda, no Brasil, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), regulamentada pela Lei nº 12.305 de 2010 e pelo Decreto nº 10.936 de 2022, atua na logística reversa e gestão de REEE, sendo o Decreto nº 10.240/2020 responsável pela implementação dos produtos eletroeletrônicos e seus componentes no sistema de logística reversa (XAVIER et al., 2023). Sendo assim, há empresas que possuem papel na gestão de resíduos eletroeletrônicos no Brasil, sendo o estado de São Paulo o com maior concentração dessa atividade, o que justifica a escolha do local para a realização de visitas técnicas.

As empresas visitadas são direcionadas à gestão de resíduos eletroeletrônicos e ao seu processamento, a fim de recuperar materiais secundários. Nesse sistema foi evidenciado uma logística que engloba diversas etapas, como o transporte dos resíduos eletroeletrônicos, o estoque de equipamentos pós consumo, a manufatura reversa, o reprocessamento, a reciclagem, a remineração, entre outros. Ainda, durante procedimento, materiais ferrosos, não ferrosos, cobre, plástico e outros são recuperados. Além disso, é importante ressaltar que as empresas e indústrias são equipadas de máquinas licenciadas que realizam o processamento de diversos tipos de REEE, com destaque para a presença de equipamentos capazes de realizar o tratamento de efluentes e gases oriundos do processo, o que propõe uma circularidade econômica eficaz.

Em evidência, o relatório Global E-waste Monitor, publicado em 2024, estimou que o Brasil gera anualmente certa de 2,4 milhões de toneladas de resíduos eletroeletrônicos, dos quais seria possível realizar a recuperação de aproximadamente 946 mil toneladas de ferro, 158 mil toneladas de alumínio e 79 mil toneladas de cobre. Além disso, estima-se que é possível se recuperar cerca de 24 kg de ouro, 9 toneladas de cobre, 259 kg de prata e 9 quilos de paládio a partir da mineração urbana de 1 milhão de celulares (ILANKOON et al., 2018).

5. CONCLUSÃO

A análise do processamento de REEE pela mineração urbana revela a importância desse processo circular para a reciclagem de materiais e para a eficiência na gestão de resíduos. Dessa maneira, ao evidenciar a existência e a eficácia do processamento de REEE no Brasil, destaca-se

a importância da atuação da mineração urbana, principalmente na gestão e no descarte de resíduos, além da redução da incerteza em relação ao fornecimento de minerais críticos e estratégicos.

Nessa perspectiva, dentro das pesquisas e trabalhos futuros, é fundamental o investimento em pesquisas de campo, já que desenvolvem evidências do funcionamento da gestão de resíduos eletroeletrônicos no Brasil. Dessa forma, ações como as pretendidas pelo projeto Recuper3 contribuem para uma maior elucidação das oportunidades e desafios dessa gestão.

6. AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem a bolsa concedida pelo CNPq para o desenvolvimento da pesquisa (Processo 117754/2024-2) e à Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação SETEC/MCTI por apoiar o Projeto RECUPER3 realizado pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BALDÉ, C.P. et al. The global e-waste monitor. United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna, p. 1-109, 2017.

CUCCHIELLA, F. et al. Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams. *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 51, p. 263-272, 2015.

CRUZ-SOTELO, S.E. et al. E-waste supply chain in Mexico: Challenges and opportunities for sustainable management. *Sustainability*, vol. 9, n. 4, p. 503, 2017.

DE OLIVEIRA, J.D. et al. Resíduos eletroeletrônicos: geração, impactos ambientais e gerenciamento. *Revista Brasileira de Geografia Física*, vol. 10, n. 5, p. 1655-1667, 2017.

DE TOMI, G.; LOREDO, G.; SANTOS, V. *Minerais Críticos e Estratégicos no Brasil: Uma Agenda de Soberania e de Clima*. 2024.

GOMES, C.F.; OTTONI, M.; XAVIER, L.H. Traditional mining and urban mining: aspects of e-waste management in Brazil.

ILANKOON, I.M.S.K. et al. E-waste in the international context - A review of trade flows, regulations, hazards, waste management strategies and technologies for value recovery. *Waste management*, vol. 82, p. 258-275, 2018.

World Energy Outlook Special Report Batteries and Secure Energy Transitions. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://iea.blob.core.windows.net/assets/cb39c1bf-d2b3-446d-8c35-aae6b1f3a4a0/BatteriesandSecureEnergyTransitions.pdf>>. Acesso em 23 jul. 2024

XAVIER, L.H.; OTTONI, M. de S.O. *Mineração urbana: conceitos e análise do potencial dos resíduos eletroeletrônicos*. 2021. <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/2483>

XAVIER, L.H.; OTTONI, M.A. Leonardo Picanço Peixoto. A comprehensive review of urban mining and the value recovery from e-waste materials. *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 190, p. 106840, 2023.

XAVIER, L.H. et al. Diagnóstico da mineração urbana dos resíduos eletroeletrônicos no Brasil: Projeto MINARE: relatório final. 2023. http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/2632/1/Projeto_MINARE_2023.pdf

PRODUÇÃO DE CORAIS ARTIFICIAIS CONTENDO RESÍDUOS DE CALCÁRIO MARINHO E ARGILA COMERCIAL

GENERATION OF ARTIFICIAL CORALS CONTAINING MARINE LIMESTONE RESIDUES AND COMERCIAL CLAY

Manuella de Lima Ribeiro

Graduanda em Engenharia Química, 4º período, UERJ
Estagiária CETEM/MCT, dezembro de 2023 até agosto de 2024
manuellar4@gmail.com

Nuria Fernández Castro

Engenheira de Minas. D.Sc.
Orientadora
ncastro@cetem.gov.br

Marceli Nascimento da Conceição

Engenheira Química, D.Sc.
Coorientadora
mconceico@cetem.gov.br

RESUMO

Os recifes de corais são estruturas rígidas formadas por organismos marinhos que recobrem um esqueleto de calcário. No entanto, esta rigidez está sendo afetada pelo aumento da temperatura dos oceanos causado pelo aquecimento global que torna o coral frágil, a exploração, o pisoteamento decorrente da visitação, movimentação das embarcações, pesca predatória e até mesmo pelo lixo deixado nessas regiões. Dessa forma, o objetivo do trabalho foi produzir corais para recompor recifes danificados e melhorar o desenvolvimento da fauna e flora marinha por meio da manufatura aditiva (MA), ou seja, a impressão 3D de uma pasta contendo calcário marinho com percentuais de 0-100% associados com argila comercial com posterior sinterização a 1.000 °C por 1 h como descrito na patente desenvolvida pelo grupo BR 1020240117077. Os corpos de prova foram avaliados por meio de dureza, índices físicos, modelagem molecular e avaliação de risco ambiental antes e após serem submetidos a ambientes marinhos com salinidade de 35%. Os resultados indicaram que a composição com 60% de calcário marinho e 40% de argila foi a mais adequada, pois obteve valores de dureza de 320 HLD, porosidade de 70% e densidade de 2.600 kg.m⁻³ antes e após submissão a ambiente salino, e foram similares aos valores de um coral verdadeiro. A modelagem molecular indicou que a interação dos pigmentos gerados pelas algas se associam aos pares de elétrons livres do CaCO₃ e também ocorre interação π-π da ressonância magnética dos anéis aromáticos dos pigmentos. Devido ao aquecimento dos oceanos, a estrutura dos corais se desestrutura e impede essas interações, pois forma-se CaO e não mais CaCO₃. A confecção de corais artificiais utilizando-se calcário marinho, que contém também quartzo, permitiu maior estabilidade ao material e manteve a integridade do coral, permitindo novamente a pigmentação. Não foram verificados riscos toxicológicos.

Palavras-chave: recifes de corais, calcário marinho, impressão 3D.

ABSTRACT

Coral reefs are rigid structures formed by marine organisms that cover a limestone skeleton. However, these corals are being destroyed by the increase in ocean temperatures caused by global warming, which makes the coral fragile, exploitation, trampling resulting from visits, movement of vessels, predatory fishing and even the garbage left in these regions. Thus, the objective of the work was to recompose these coral reefs for the development of marine fauna and flora through additive manufacturing (AM), that is, the 3D printing of a paste containing marine limestone with percentages of 0-100% associated with different percentages of clay with subsequent sintering at 1,000 °C for 1 h as described in the patent developed by the BR group 10 2024 011707 7. The specimens were evaluated using hardness, physical indexes, color and environmental risk assessment before and after being submitted to a marine environment with salinity of 35%.

The results for the composition of 60% marine limestone and 40% clay were similar to those of the natural corals, before and after their exposure to saline environment, with a hardness value of 320 HLD, 70% porosity, and density of $2,600 \text{ kg.m}^{-3}$ before and after exposure in a saline environment were similar to the values of a real coral. Molecular modelling indicated that there is an interaction of pigments generated by algae associating with the free electron pairs of CaCO_3 and through π - π interaction with the aromatic rings. Due to the warming of the oceans, the corals' structure is breaking down and preventing those interactions. The making of artificial corals through 3D printing using marine limestone also containing quartz, allowed greater stability to the material and maintained the integrity of the coral, allowing pigmentation again. No toxicological risks were verified, and salinity did not affect the artificial coral.

Keywords: coral reefs, marine limestone, 3D printing.

1. INTRODUÇÃO

Os recifes de corais são definidos como estruturas rígidas que resistem à ação das ondas e correntes marinhas e são formados por organismos marinhos que recobrem um esqueleto de calcário (Figura 1A). De acordo com o Ministério do Meio Ambiente, os recifes de coral são encontrados em mais de 100 países e territórios. No entanto, eles estão sob o implacável estresse do aquecimento causado pelas mudanças climáticas, a pesca excessiva, o desenvolvimento costeiro insustentável e o declínio da qualidade da água. Dessa forma, a perda irrevogável dos recifes de coral é catastrófica (Figura 1B). Uma análise que examinou 10 regiões de recifes de coral ao redor do mundo, mostrou que a destruição dos mesmos está relacionada com o branqueamento causado pelas altas temperaturas da superfície do mar, que transformam o CaCO_3 em CaO e CO_2 , não havendo mais interação com as algas zooxantelas que conferem as diferentes cores dos recifes de corais. Além disso, a exploração, o pisoteamento decorrente da visitação, movimentação das embarcações, pesca predatória e até mesmo pelo lixo deixado nessas regiões agravam o problema (Freitas *et al.*, 2012; Correia e Gabler, 2023). Os recifes de coral, tão frágeis e de tamanha importância, estão se acabando e as causas dessas ameaças são difíceis de serem enfrentadas, na medida em que são extremamente difusas, e resultam de todo um paradigma de desenvolvimento. Dessa forma, o desenvolvimento de pesquisas científicas deve ser realizado para sua recuperação (Ribeiro *et al.*, 2024).



Figura 1A: Recifes íntegros (no Unsplash).



Figura 1B: Recifes destruídos (Stock – Focused collection).

2. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho foi a geração de corais marinhos, por meio de impressão 3D em pasta cerâmica, constituída de calcário marinho e argila comercial do tipo porcelana em diferentes proporções.

3. METODOLOGIA

3.1 Origem dos Materiais

Utilizou-se um calcário marinho oriundo do Estado da Paraíba e uma argila do tipo porcelana, fabricada pela empresa Pascoal.

3.2 Análises Química, Mineralógica

A análise química do calcário marinho e da argila foi realizada pelo método de Fluorescência de Raio-X. Já a avaliação mineralógica foi realizada por Difração de Raio-X na Coordenação de Análises Químicas e Mineralógicas do CETEM – COAMI.

3.3 Peneiramento a Úmido

O calcário apresentava tamanho de partículas grosseiras e foi peneirado a úmido nas seguintes frações: 0,044 mm, 0,025 mm, 0,020 mm e abaixo de 0,020, sendo realizada a avaliação colorimétrica, com colorímetro BYK, em cada uma das frações para determinação do índice de luminosidade.

3.4 Confeção dos Corpos de Prova

Foram preparados corpos de prova com calcário marinho nas seguintes proporções de calcário/argila porcelana (%): 0/100, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10 e 100/0. Posteriormente, cada um deles foi sinterizado a 1.000 °C, por 1 h (Ribeiro *et al.*, 2024).

3.5 Caracterização dos Copos de Prova

Avaliou-se a dureza dos corpos de prova após a sinterização, por meio do aparelho portátil digital de impacto Leeb, Equotip 3, da marca Proceq. Além disso, determinou-se a porosidade e massa específica dos corpos de prova segundo a norma NBR 15845-2.

3.6 Ensaio de Alterabilidade em Condições Salinas

Os corpos de prova foram imersos em aquários contendo solução salina a 35% (similar a salinidade do mar brasileiro) sob a presença de oxigenação, durante 540 h, no Laboratório de Biologia da UERJ (Figura 2). Ao final do processo, avaliaram-se dureza e porosidade, absorção de água e massa específica novamente. Em seguida, foram adicionadas algas zooxantelas para verificação da interação com os corais.

3.7 Avaliação de Risco Ambiental

A avaliação de risco ambiental foi realizada segundo padrões da CETESB (2001)- Gerenciamento de Áreas Contaminadas e US EPA. “*Guidelines for Ecological Risk Assessment*”, 1998

3.8 Modelagem Molecular

A avaliação da interação carbonato de cálcio/algas zooxantelas foi realizada por modelagem molecular no Laboratório de Modelagem Molecular – LABMOL do CETEM, com o programa *Spartan*.

3.9 Confeção do Coral em Impressão 3D

Após as determinações das melhores condições técnicas e ambientais processou-se o coral na impressora 3D da marca Duraprint 3D, com base na análise tomográfica de um coral verdadeiro, utilizando-se 60% calcário marinho e 40% argila e sinterizado a 1.000°C por 1h, segundo Ribeiro *et al.*, 2024.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análises Química (FRX) e Mineralógica (DRX)

Os resultados de FRX indicaram que o calcário marinho apresenta em média 40% de CaO, 20% SiO₂, 5% MgO e 35% de perda por calcinação. Já a argila comercial apresenta 55% de SiO₂, 30% de Al₂O₃, 5% de Na₂ e 10% de perda por calcinação. Os resultados de DRX indicaram a presença majoritária de calcita para o calcário marinho e a argila apresenta picos de caulinita, albita, quartzo, muscovita e vermiculita.

4.2 Avaliação Colorimétrica

O calcário marinho grosseiro apresenta valor de luminosidade (L) de 52,04° e à medida que o tamanho de partícula diminui os valores de L aumentam para 70,07° em 0,044 mm, 76,14° em 0,025 mm, 75,27° acima de 0,020 mm e abaixo de 0,020 para 80,50°, valor este muito similar ao coral original do fundo do mar que apresenta valor de L de 81,26, indicando ser a fração mais adequada para utilização.

4.3 Avaliação dos Corpos de Prova

A Figura 3 apresenta os resultados da dureza das amostras em função do percentual de calcário marinho, antes e após submissão a ambiente salino. Verifica-se que a dureza do corpo de prova sem calcário marinho é de 466 HLD (material rico em SiO₂) e à medida que se adicionam percentuais de calcário a dureza se reduz gradativamente, chegando-se a em torno de 200 HLD com 100% de calcário marinho. Porém, comprando-se com um coral marinho que apresenta dureza de 210 HLD, todos os corpos de prova encontram-se adequados para utilização. Isso ocorre, pois na composição do calcário marinho não há apenas calcita, mas também quartzo, como observado na difração de raios-X, o que permite a geração de um coral artificial mais resistente que o coral real. Além disso, há que se observar que as condições salinas não afetaram a dureza dos compósitos.



Figura 2: Ensaio em aquários UERJ (água salgada 35% p/v). Figura 3: Dureza (HLD).

4.4 Porosidade e Densidade

A Figura 4 apresenta os resultados da porosidade das amostras em função do percentual de calcário marinho onde se verifica uma porosidade em torno de 35% para amostra isenta de calcário e à medida que se aumenta o percentual de calcário a porosidade aumenta, chegando-se a cerca de 80%, valor este similar à de um coral real. Já na Figura 5, observam-se os resultados de densidade e verifica-se pouca variação da mesma, principalmente porque caulinita, presente na argila, e calcário tem densidades muito similares (~2.600 kg.m⁻³). A salinidade não afetou a porosidade nem a densidade dos CPs.

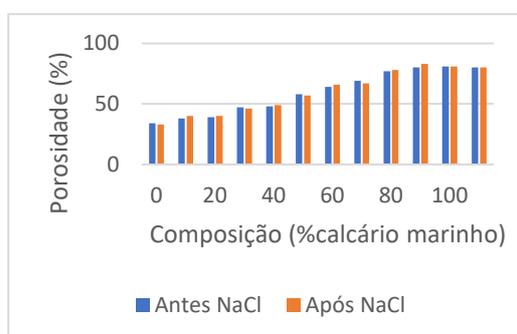


Figura 4: Porosidade dos CPs (%).

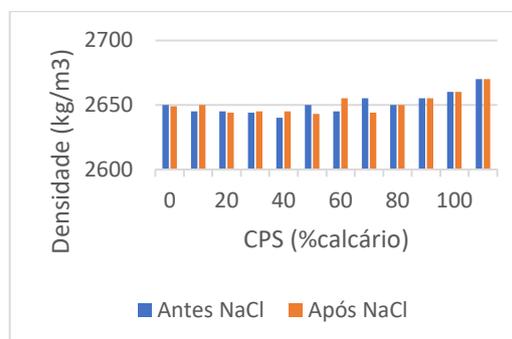


Figura 5: Densidade dos CPs (kg.m⁻³).

4.5 Avaliação de Risco Ambiental

Os resultados indicaram que não há elementos tóxicos sendo liberados pelos novos corais produzidos e submetidos ao ambiente salino. Pôde-se verificar também que após a colocação das algas zooxantelas em contato com os corais houve pigmentação rosa nos mesmos.

4.6 Modelagem Molecular

Os resultados de modelagem molecular corroboram os resultados de avaliação de risco, pois foi possível verificar a interação favorável entre os pares de elétrons livres do carbonato de cálcio do coral com os pares de elétrons livres do pigmento rosa bengal gerado pelas algas bem como a interação π - π com os anéis aromáticos, como indica a Figura 6.

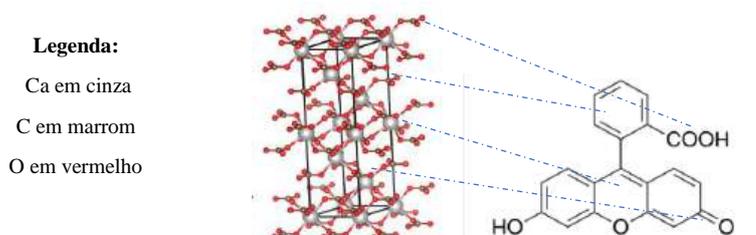


Figura 6: Interação da estrutura cristalina da calcita com o pigmento rosa bengal.

4.7 Confeção do Coral

Na Figura 7 encontra-se a avaliação tomográfica de um coral verdadeiro que serviu de base para geração dos melhores parâmetros de impressão 3D com tamanho de camada de 1 mm, 5% de preenchimento retilíneo e extrusão de 1 mm, utilizando 60%, em massa de calcário marinho e 40% de argila, como pode ser observado na Figura 8.



Figura 7: Análise tomográfica do coral verdadeiro. **Figura 8:** Coral gerado em impressora 3D.

5. CONCLUSÃO

Conclui-se que é possível gerar corais artificiais com composição contendo 60% de calcário marinho, com tamanho de partícula inferior a 0,020 mm, com L superior a 80°; e 40% de argila, baseado nas condições de processamento descritas na patente BR 1020240117077. Com essa proporção obtiveram-se valores de dureza de 320 HLD, porosidade de 70% e densidade de 2.600 kg.m⁻³ antes e após submissão a ambiente salino e foram similares aos valores de um coral verdadeiro do fundo do mar. Além disso, a modelagem molecular indicou que a os pigmentos gerados pelas algas se associam aos pares de elétrons livres do carbonato de cálcio e também por meio de interação π - π com os anéis aromáticos do pigmento. Devido ao aquecimento dos oceanos, a estrutura dos corais se desestrutura e impede essas interações. Após a confecção de corais artificiais por meio de impressão 3D utilizando-se calcário marinho contendo também quartzo, este permitiu maior estabilidade ao material e manteve a integridade do coral, permitindo novamente a pigmentação por partes das algas que entraram em contato com os mesmos, tornando-os rosa. Não foram verificados riscos toxicológicos e a salinidade não afetou o coral artificial.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CETEM pela infraestrutura, aos colegas do Lacon, ao Labmol, ao Instituto de Biologia da UERJ e à Fundação CIDE financiadora do estágio.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR12766 de 06/2010 - Rochas para revestimento - Determinação da massa específica aparente, porosidade aparente e absorção d'água aparente

CORREIA, A.R.L.; GABLER, B.C. (2023). Recifes de corais e os impactos da ação antropogênica. Revista Multidisciplinar Do Nordeste Mineiro, 4(1). Recuperado de <https://revista.unipacto.com.br/index.php/multidisciplinar/article/view/1000>.

FREITAS, L.M.; OLIVEIRA, M.D.M.; KIKUCHI, R.K.P. (2012). Os mecanismos de sobrevivência dos corais diante do impacto das mudanças climáticas sobre o ecossistema de recifes, Cadernos de Geociências, vol. 9, n. 2.

RIBEIRO, R.C.C.; RIBEIRO, M.L.; CONCEIÇÃO, M.N.; CASTRO, N.F. (2024). Geração de corais artificiais utilizando pasta de resíduos minerais por meio de impressão-3d em pasta, depósito de pedido de privilégio de invenção nº BR 10 2024 011707 7 no INPI em, 12 de junho de 2024.

US EPA Guidelines for Ecological Risk Assessment, (1998). USEPA EPA/630/R095/002F. U.S. Environmental Protection Agency, Risk Assessment Forum, Washington, DC, 175 pp.

TRATAMENTO ELETROLÍTICO: POTENCIAL PARA MELHORIA DAS OPERAÇÕES DE DESAGUAMENTO E EMPILHAMENTO DE REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO

ELECTROLYTIC TREATMENT: POTENTIAL FOR IMPROVEMENT OF IRON ORE TAILINGS DEWATERING AND STACKING OPERATIONS

Maria Eduarda Sant'Ana Sayão Caruncho

Aluna de Graduação de Química Industrial, 4º período
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBIC/CETEM: setembro de 2023 a agosto de 2024
mariasantana@eq.ufrj.br

Neanderson Galvão

Orientador, Engenheiro Ambiental, M.Sc.
neandersongalvao@gmail.com

Sílvia Cristina Alves França

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

RESUMO

Os processos eletroquímicos têm se mostrado bastante eficientes no tratamento de efluentes, seja pela facilidade de operação ou por possibilitar a redução no uso de produtos químicos. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do tratamento eletroquímico como etapa anterior ao espessamento de rejeito total de minério de ferro, variando a densidade de corrente (20 e 40 mA/cm²) e a concentração de eletrólitos (0,5 - 2 g/L). Os ensaios de agregação utilizaram como reagentes o coagulante Zalta MC526 e o floculante Praestrol 2640. Os resultados mostram que o tratamento eletrolítico aplicado como pré-tratamento é eficiente, sendo necessário a adequação dos parâmetros para melhores resultados no espessamento. O ensaio em que foi adicionado 1g/L de eletrólito e aplicada a densidade de corrente de 20 mA/cm² foi o que obteve menores valores de turbidez do sobrenadante (15,4 NTU), e um teor de sólidos espessados de 56% e condutividade de 7,0 mS/cm.

Palavras-chave: tratamento eletrolítico, eletro-oxidação, minério de ferro.

ABSTRACT

Electrochemical processes have proven to be very efficient in the treatment of effluents, either because of the ease of operation or because they enable the reduction in the use of chemical products. The objective of this work was to evaluate the efficiency of electrochemical treatment as a step prior to the thickening of total iron ore tailings, varying the current density (20 and 40 mA/cm²) and the electrolyte concentration (0.5 - 2 g/L). The aggregation assays used the coagulant Zalta MC526 and the flocculant Praestrol 2640 as reagents. The results show that the electrolytic treatment applied as pre-treatment is efficient, and it is necessary to adapt the parameters for better results in thickening. The test in which 1g/L of electrolyte was added and a current density of 20 mA/cm² was applied was the one that obtained the lowest values of supernatant turbidity (15,4 NTU), and a thickened solids content of 56% and conductivity of 7,0 mS/cm.

Keywords: electrolytic treatment, electro-oxidation, iron ore.

1. INTRODUÇÃO

Segundo o Anuário Mineral Brasileiro, em 2021, as substâncias das classes dos metálicos foram responsáveis por cerca de 99% do valor da produção mineral no Brasil, levantando cerca de 300 bilhões de reais. O ferro contribuiu fortemente para o incremento desse setor, uma vez que 80% de todo esse valor foi obtido pela sua exploração. Mesmo o beneficiamento do minério de ferro trazendo grandes retornos econômicos para o Brasil, a forma como os rejeitos gerados são dispostos estão passíveis a grandes acidentes ambientais, principalmente pelo grande teor de água presente. A disposição desses rejeitos em pilhas surge como uma alternativa viável, além de permitir a recuperação da água do processo (GUIMARÃES, 2011).

Essa disposição em pilhas depende, fortemente, da eficiência dos processos de separação sólido-líquido, como o espessamento. Segundo Wolf (2009), o espessamento utiliza a ação da gravidade para promover a sedimentação de partículas, aumentando o teor de sólidos da polpa e diminuindo a turbidez do sobrenadante, possibilitando o seu reciclo. Alguns reagentes podem ser adicionados nessas etapas, para facilitar a sedimentação, como floculantes e coagulantes. De acordo com Trampus (2023), essas partículas, devido ao tamanho reduzido e elevada área superficial, interferem diretamente na eficiência dos processos de separação, e de operações subsequentes, como a filtração.

Uma outra alternativa de pré-tratamento que têm se mostrado bastante promissora é o uso da eletroquímica, devido a facilidade de operação, e por dispensar o uso de reagentes químicos. Na eletro-oxidação, por exemplo, agentes oxidantes são produzidos no processo, podendo ser de forma direta ou indireta. Na oxidação direta os poluentes são adsorvidos na superfície do anodo e depois oxidados. Já na oxidação indireta, os agentes oxidantes são formados durante o processo, e os poluentes são degradados pela ação desses oxidantes. Quando se tem a adição de eletrólitos no processo, em especial o cloreto de sódio, forma-se o hipoclorito, que pode reagir com inúmeras espécies presentes na água. Para que se tenha ótimos resultados com a eletro-oxidação, é necessário verificar a influência de cada parâmetro que influencia esse processo, como pH, densidade de corrente, concentração de eletrólitos, entre outros (PELINSON, 2013; GALVÃO, 2018).

2. OBJETIVO

Avaliar a eficiência da eletro-oxidação como etapa anterior ao tratamento de amostras de rejeito de minério de ferro, analisando a influência da concentração de cloreto de sódio e densidade de corrente nas etapas de espessamento.

3. METODOLOGIA

Foi utilizada uma amostra de rejeito total de minério de ferro, proveniente da usina de beneficiamento no Quadrilátero Ferrífero, localizada no estado de Minas Gerais-Brasil. A amostra foi submetida a ensaios de agregação convencional, tratamento eletrolítico, e tratamento eletrolítico combinado com a agregação convencional. Os valores de pH foram obtidos pelo método potenciométrico, utilizando o pHmetro Digimed DM22, a turbidez foi avaliada pelo método nefelométrico, utilizando turbidímetro Policontrol AP-2000, e a condutividade pelo método eletrométrico, utilizando condutivímetro MS Tecnonon mCA-150.

3.1 Ensaio de Agregação Convencional, sem e com o Pré-tratamento Eletrolítico

3.1.1 Agregação convencional (TC)

A amostra de rejeito total de minério de ferro foi submetida a ensaios de agregação e sedimentação, utilizando o coagulante Zalta MC526, e floculante Praestol 2640, com dosagens de 90 gm^{-3} e 60 gt^{-1} , respectivamente. A amostra, com volume de 0,7 L, foi agitada para homogeneização. Sob agitação rápida (300 rpm) foi adicionado 0,7 mL do coagulante e após um minuto, 11,5 mL do floculante. 1 minuto depois, foi reduzida a velocidade rotacional para 150

rpm, e após um minuto foi cessada a agitação e iniciou-se a sedimentação durante 21 minutos, em seguida, foi retirado o sobrenadante, obtendo-se uma fração de rejeito espessado e outra da água sobrenadante. No espessado foi medido o teor de sólidos, enquanto que no sobrenadante foram feitas análises de condutividade, pH e turbidez.

3.1.2 Pré-tratamento eletrolítico (TE), apenas, e combinado com a agregação convencional (TE+TC)

A amostra de rejeito total de minério de ferro foi submetida à eletrólise antes das etapas de agregação e espessamento. O tratamento eletrolítico foi realizado adicionando-se cloreto de sódio (NaCl) na amostra, com concentrações variando de 0,5 a 2 g/L Cl⁻, como eletrólito. A densidade de corrente também foi variada, entre 20 a 40 mA/cm². Como catodo foi utilizado aço inox AISI 304 e tela de Ti/RuO₂, como anodo, e área anódica de 34 cm². O tempo de eletrólise foi de 1h.

As amostras que foram submetidas apenas ao ensaio do pré-tratamento eletrolítico seguiram para o espessamento. Já as que passaram também pelo tratamento convencional, seguiu-se a metodologia descrita em 3.1.1.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 mostra a eficiência do espessamento da amostra de rejeito total de minério de ferro, após aplicado diferentes tipos de tratamentos. Observa-se que o maior valor de sólidos espessados (66,3%), quando comparado com os outros tratamentos, foi obtido utilizando apenas o tratamento eletrolítico (TE). Entretanto, a turbidez proveniente da amostra do TE foi a que obteve pior resultado (1095 NTU), enquanto que com o TC e TC+TE foi de 30 e 15,4 NTU, respectivamente.

Tabela 1: Desempenho do espessamento do rejeito total de minério de ferro aplicando diferentes tratamentos.

Tratamento	Turbidez (NTU)	Condutividade (mS/cm)	pH	Teor de sólidos (%)
TC	30,05	0,71	8,15	56,0
TE	1095	4,15	8,06	66,3
TC+TE	15,4	7,0	8,36	56,0

Os elevados valores de condutividade do sobrenadante obtido nos ensaios do TE e TC+TE foram devido à adição do cloreto de sódio como eletrólito. Com a aplicação da corrente elétrica, ocorre a migração dos íons e o aumento da condutividade, sendo proporcional a concentração de eletrólito adicionado.

Como não foi utilizado nenhum coagulante/floculante para o TE, é esperado que o valor de turbidez seja elevado. Segundo Trampus (2023), o uso desses polímeros tem influência direta na eficiência da separação sólido-líquido.

Como foi visto na tabela 1, o pré-tratamento eletrolítico associado ao tratamento convencional foi o que obteve melhores resultados de turbidez e teor de sólidos. Portanto, os ensaios avaliando os parâmetros associados ao tratamento eletrolítico foram feitos nas amostras de TC+TE. Na tabela 2, tem-se os resultados do espessamento realizado, variando a concentração do cloreto de sódio como eletrólito na etapa do tratamento eletrolítico. Pode-se observar que, em termos de turbidez, os valores encontrados para 1 g/L e 2 g/L de cloreto são muito próximos (15,5 e 15,4 NTU, respectivamente), enquanto que um valor maior de turbidez (21,6 NTU) foi encontrado para a amostra com 0,5g/L de cloreto. O maior teor de sólidos encontrados (56%) foi para a amostra com 2g/L de cloreto, entretanto, foi a que apresentou também o maior valor de condutividade (7,0 mS/cm).

Tabela 2: Influência da concentração de cloreto no espessamento da amostra de rejeito total de minério de ferro, submetida a TC+TE.

[NaCl] g/L	Sobrenadante		Espessado	
	Turbidez (NTU)	Condutividade (mS/cm)	pH	Teor de sólidos (%)
0,5	21,6	2,4	8,2	52,2
1,0	15,5	2,8	8,3	53,1
2,0	15,4	7,0	8,4	56,0

Como um dos objetivos é permitir a maior recirculação da água, altos valores de condutividade não são interessantes, uma vez que pode impactar o processo e causar corrosão em equipamentos que não sejam adequados para o meio. Portanto, a amostra de 1g/L de cloreto foi a que obteve melhores resultados nos ensaios de espessamento, apresentando menores valores de turbidez e condutividade. Com ela, fez-se os ensaios avaliando a influência da densidade de corrente nos ensaios de espessamento, descritos na tabela 3.

Tabela 3: Influência da densidade de corrente no espessamento na amostra de rejeito total de minério de ferro com 1g/L de cloreto, submetida a TC+TE.

i (mA/cm ²)	Sobrenadante		Espessado	
	Turbidez (NTU)	Condutividade (mS/cm)	pH	Teor de sólidos (%)
20	15,4	7,0	8,4	56,0
40	48,5	6,9	7,5	64,1

Como pode ser observado na tabela 3, a amostra submetida a 40 mA/cm² foi a que apresentou maiores valores de turbidez (48,5 NTU) e teor de sólidos (64,1%), com condutividade praticamente iguais a amostra aplicada 20 i, uma vez que a concentração de eletrólitos não foi variada.

Segundo Galvão (2018) durante a eletro-oxidação ocorre a formação de agentes oxidantes. Quando aplicada a corrente de 40 mA/cm² esses compostos passaram a ter um efeito residual com concentrações muito mais elevadas, prejudicando a eficiência dos polímeros coagulantes e floculantes, obtendo um sobrenadante com elevados valores de turbidez quando comparado a correntes menores.

5. CONCLUSÃO

A eletro-oxidação se mostrou eficiente como pré-tratamento para amostras de rejeito total de minério de ferro. Ao avaliar os parâmetros do processo na eficiência do espessamento, obteve-se melhores resultados na dosagem de 1 g/L de cloreto e densidade de corrente de 20 mA/cm², com turbidez de 15,4 NTU, 7,0 mS/cm de condutividade e 56% de teor de sólidos espessados.

6. AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida, sem ela o desenvolvimento deste trabalho não seria possível. Sou grata ao meu orientador, Neanderson Galvão, por toda a assistência nas análises realizadas e por ser sempre solícito para responder minhas dúvidas. Ao CETEM por toda a infraestrutura e aos seus funcionários e técnicos, por fazer do ambiente de trabalho um lugar leve.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. Anuário Mineral Brasileiro: Principais substâncias metálicas. Brasília, 2021. Disponível em: <<http://www.gov.br/anm/pt-br/assuntos/economia-mineral/publicações/anuário-mineral/anuário-mineral-brasileiro/amb-2021-ano-base-2020.pdf>> Acesso em: 20 de junho. 2024

GALVÃO, N. Tratamento de lixiviado utilizando eletrocoagulação com eletrodos de ferro e alumínio. 2018. 80 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UNICENTRO, Irati (Brasil)

GUIMARÃES, N.C. Filtragem de rejeitos de minério de ferro visando a sua disposição em pilhas. 2011. 114 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (Brasil)

PELINSON, N.S. Estudo de tratabilidade de lixiviado de aterro sanitário submetido a eletro-oxidação como pré-tratamento a um sistema de lodos ativados operado em batelada. 2013. 134 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Paulo (Brasil)

TRAMPUS, B.C., FRANÇA, S.C.A., MOREIRA, G.C. Influência da agregação de partículas no desaguamento de rejeitos minerais. In: 22º Simpósio de Mineração, 7ª edição, 2023, São Paulo, Brasil.

WOLF, A.P. Caracterização de rejeitos de minério de ferro de minas da Vale. 2009. 107 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto (Brasil)

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE OCORRÊNCIAS DE ROCHAS MANGANESÍFERAS DO CINTURÃO MINEIRO, MINAS GERAIS

MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF MANGANESE-BEARING ROCK OCCURRENCES FROM THE MINEIRO BELT, MINAS GERAIS

Mariana Barcellos da Silva

Aluna de Graduação do curso de Geologia 5º período, UFRJ
Período PIBIC projeto CNPq: setembro de 2023 a agosto de 2024
mbarcellos64@gmail.com

Matheus Lamas Machado

Orientador, geólogo, M.Sc.
mattlamachado@gmail.com

Ciro Alexandre Ávila

Orientador, geólogo, D.Sc.
avila@mn.ufrj.br

Reiner Neumann

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

RESUMO

A presente pesquisa tem por finalidade a caracterização mineralógica de rochas manganésíferas (gonditos), visando identificar possíveis ocorrências de elementos críticos como Mn, Li, Ni e Cu, os quais fazem parte da composição dos minerais estratégicos. Os gonditos estão aflorantes entre áreas de Ibituruna e Conselheiro Lafaiete, Minas Gerais, e pertencem a sequência metavulcanossedimentar Rio das Mortes do Cinturão Mineiro. Existem poucos trabalhos que se referem a caracterização mineralógica dessas rochas, com o devido foco nos elementos estratégicos. Desse modo, o estudo dessas amostras foi baseado na caracterização por meio dos seguintes métodos: espectroscopia por fluorescência de raios-X (FRX), análise quantitativa por difração de raios - X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura com análise por espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS). O minério de manganês observado é descrito, principalmente, pela concentração de spessartita (45-60%), seguido de litioforita, criptomelana e pirolusita, minerais secundários comuns do minério e que variam entre 5-16%. As principais fases minerais acessórias são os sulfetos, esfalerita, pirrotita, calcopirita e pentlandita, encontrados em sua maioria no formato de inclusões nas granadas, como grãos arredondados ou subarredondados e também em veios, como é o caso da ilmenita e hollandita. Com isso, espera-se que esse trabalho contribua para o estudo de futuras jazidas de Mn e até mesmo a revitalização das já exauridas mediante a importância econômica do minério de Mn, com recuperação dos elementos estratégicos associados.

Palavras-chave: gonditos; cinturão mineiro; DRX, minério de Mn.

ABSTRACT

The present research aims to characterize the mineralogy of manganese-bearing rocks (gondites) to identify possible occurrences of critical elements such as Mn, Li, Ni, and Cu, which are part of the composition of strategic minerals. The gondites are exposed between the areas of Ibituruna and Conselheiro Lafaiete, in southeastern Minas Gerais, and belong to the Rio das Mortes metavolcanosedimentary sequence of the Mineiro Belt. There are few studies that refer to the mineralogical characterization of these rocks, with a due focus on strategic elements. Thus, the study of these samples was based on characterization through the following methods: X-ray

fluorescence spectroscopy (XRF), quantitative analysis by X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS). The manganese ore observed is described mainly by the concentration of spessartine (45-60%), followed by lithiophorite, cryptomelane, and pyrolusite, which are common secondary minerals of the ore and vary between 5-16%. The main accessory mineral phases are sulfides such as sphalerite, pyrrhotite, chalcopyrite, and pentlandite, mostly found as inclusions in garnets, as rounded or sub-rounded grains, and also in veins, such as ilmenite and hollandite. Thus, it is expected that this work will contribute to the study of future Mn deposits and even the revitalization of already depleted ones, given the economic importance of Mn ore recovery of the associated strategic elements

Keywords: gondite; mineiro belt; XRD; manganese ore.

1. INTRODUÇÃO

O minério de manganês é um elemento essencial na produção de ferro-ligas e no crescente desenvolvimento da siderurgia, mas também em baterias, alta tecnologia e até em alimentos. De acordo com o IMnI *International Manganese Institute* (2021), a indústria global de manganês recuperou seu crescimento em 2021, apesar dos impactos sofridos no ano anterior pela redução do consumo de energia. A crescente demanda por elementos críticos tem provocado um aumento no interesse geológico nas rochas ricas em manganês, devido a associação aos elementos supracitados.

O Cinturão Mineiro é reconhecido pela produção de Mn do Morro da Mina (Conselheiro Lafaiete, estado de Minas Gerais) (CABRAL et al., 2019), que está relacionado as ocorrências manganíferas a sudoeste do cinturão, de Conselheiro Lafaiete até Ibituruna. Estas rochas fazem parte da sequência metavulcanossedimentar Rio das Mortes e são intrudidas por diques do metagranitoide Ritópolis (2121 ± 7 Ma) e por corpos pegmatíticos (2129 ± 33 Ma) (CIDADE, et al., 2020). A região apresenta poucos estudos de cunho exploratório e escassez de informação com viés econômico através da caracterização destas ocorrências.

2. OBJETIVO

O objetivo do trabalho é apresentar dados preliminares referentes a caracterização mineralógica por meio da quantificação por DRX (difração de raios-X) e análise petrográfica por MEV-EDS (microscopia eletrônica de varredura com análise por espectroscopia dispersiva) sobre o minério Mn de duas minas (EMFX e Monte Azul).

3. METODOLOGIA

A coleta de amostras de mão foi realizada em afloramentos de frente de lavra nas minas EMFX (Penedo) e Monte Azul. Em laboratório, as amostras 2, 3, 5 e 6 seguiram duas preparações 1) para análise química por FRX e ICP-MS (exceto a 3), e análise por DRX; alíquotas foram reduzidas no moinho planetário a seco e moagem a úmido em moinho McCrone, alíquotas de 3g para DRX e 5g para análise química foram separadas em quarteador rotativo de bancada. Dados de DRX foram adquiridos em um difratômetro Bruker D8 Advance Eco com tubo selado de Cu, medições entre 4 e $105^\circ 2\theta$ em passos de $0,01^\circ$. A quantificação mineral baseada no método de Rietveld foi realizada utilizando o software *Diffraç Topas 5*. 2) Secções polidas para análise por MEV-EDS: fragmentos das amostras foram serradas e embutidas em resina epoxi, e recobertas com carbono, e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura ZEISS Sigma 300 VP acoplado a EDS Bruker Esprit, operado com abertura de 30 μm , 15kV, e distância de trabalho de 8 mm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta a composição química das amostras 2,5 e 6, calculadas analisadas por FRX e ICP-MS, as quais são essencialmente constituídas por MnO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃. Pode-se observar que as amostras 6 e 2 apresentam uma similaridade entre os elevados teores de MnO e SiO₂: esta com (40,6% e 19,1%) e aquela com (37,4% e 19,7%). Já a amostra 5 se destaca pelo alto teor de sílica (SiO₂) com 34,88%, quase o dobro das demais, o Fe₂O₃ com 15,67% e o MnO com 26,86%.

Tabela1: Análise química dos principais elementos constituintes das amostras.

	FRX (%)				Icp-ms (PPM)		
	2	5	6		2	5	6
Al ₂ O ₃	10,92	12,00	15,50	Li	nd	99	138
CaO	1,57	2,77	1,57	Ti	476	4273	5134
Fe ₂ O ₃	10,86	15,67	12,98	Co	63	160	282
K ₂ O	5,20	Nd	Nd	Ni	2092	641	310
MgO	0,26	0,22	0,36	Cu	80	726	524
MnO	40,40	26,86	37,24	Ba	9	118	260
P ₂ O ₅	0,19	0,25	0,14				
SiO ₂	19,01	34,88	19,60				
ZnO	0,18	0,12	0,09				

Na análise por FRX apenas a amostra 2 apontou para a presença de K₂O, com 5,2%. As amostras apresentaram teor médio de P₂O₅ e máximo de 0,25%.

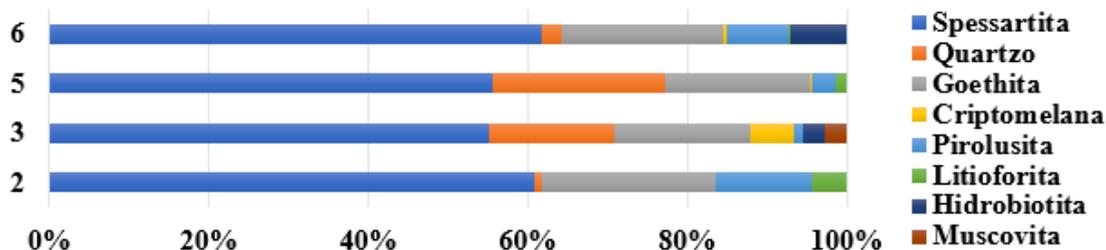


Figura 1: análise modal das fases minerais representativas adquiridas por DRX/ método Rietveld.

A spessartita, granada de Mn, é o carreador de manganês majoritário presente nas 4 amostras, variando entre 45-60%, em massa. Em contrapartida, a lioforita tem entre 2-5% nas amostras 3 e 5, criptomelana com 5% na amostra 3 e pirolusita oscilando entre 3-12% nas 4 amostras. A análise de DRX indica que o Li estaria presente na composição da lioforita nas amostras 2 e 5. Contudo, a análise por ICP-MS para Li apresenta valores para as amostras 5 e 6, mas não o detecta na amostra 2. As amostras 2 e 3 possuem criptomelana, carreador dos altos teores de K₂O apontados pelos dados da análise química. Pode-se perceber uma semelhança nos minerais apresentados das amostras 6 e 2, com teores muito próximos de spessartita e goethita, até mesmo na baixa concentração de quartzo. Apesar da pouca concentração desse mineral, as amostras possuem bastante Si pois, além do quartzo, a granada também é o principal mineral constituído por Si. Já nas amostras 3 e 5 o teor de quartzo nas duas é bastante similar, seguido por valores menores de lioforita, criptomelana e pirolusita. Apesar das amostras 6 e 2 apresentarem similaridade, elas não são provenientes da mesma mina, a amostra 2 da Mina monte azul e a 6 da Mina EMFX.

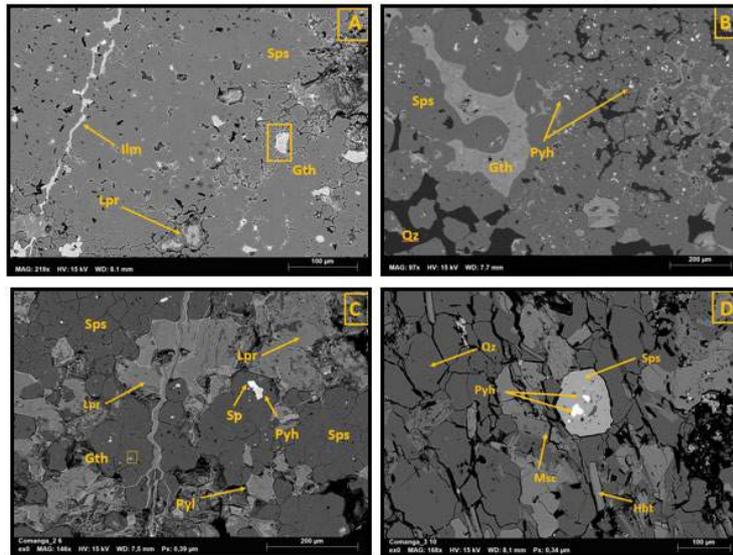


Figura 2: Imagens geradas através do MEV das amostras 6,5,2 e 3. **Legenda:** Sps-(spessartita); Gth– (goethita); Lpr – (litoiorita); Ilm – (ilmenita); Qz – (quartzo), Pyh – (pirrotita); Pyl – (pirolusita); Msc – (muscovita) Hbt – (hidrobiotita).

Spessartita, goethita, quartzo e litoiorita são as fases predominantes na matriz da 5, figura 2B. Nas amostras 5 e 2, pode-se identificar um padrão de inclusões nas granadas de Mn subarredondadas, (Figuras 2B e 2C). Na Figura 2B, tem-se o exemplo da pirrotita como inclusão na spessartita. Normalmente, as inclusões são euédricas ou subédricas e em sua maioria sulfetos, como esfalerita e calcopirita e pentlandita, aonde contendo os elementos Ni e Cu. Além disso, tem-se a presença de ilmenita e hollandita, em veios, como é observado na figura 2A.

A respeito da textura do minério, ela é bandada com níveis bastante ricos em minério de manganês, intercalados com faixas de quartzo maciças (cinza escuro) e goethita (cinza claro) na amostra 5, e principalmente litoiorita na amostra 2. Na figura C, a litoiorita se apresenta em tons de cinza claro, comumente com aspecto não homogêneo, associados a goethita, spessartita e pirolusita. Tanto a litoiorita quanto a goethita são considerados minerais de alteração das granadas de Mn, esta variando entre 4-12% em massa de Mn e aquela entre 35-55%. Já a goethita é um mineral secundário comum, sendo um importante carreador de manganês, uma vez que a goethita faz parte da composição de vários minérios de Fe e Mn. O Ni e Cu são elementos carreados pelos sulfetos em ocorrências muito restritas, geralmente no formato de inclusões presentes na spessartita e o Li na litoiorita. Neste caso, o Li não pode ser detectado pelas imagens de EDS, contudo, quando combinados com os resultados de DRX, pode-se inferir sobre a litoiorita.

5. CONCLUSÃO

As análises dos dados preliminares indicam que os elementos de interesse (Mn, Ni, Cu e Li) são encontrados distribuídos majoritariamente na spessartita, no caso do Mn entre (55-65%) em massa e secundariamente, na pirolusita e litoiorita com (35-55%). Os demais elementos são carreados pelos sulfetos: esfalerita, calcopirita, pirrotita e pentlandita, em baixos teores na massa total do minério, e ilmenita e hollandita comumente observadas em veios, associadas à spessartita. Embora o Li não apareça nas análises de EDS e possua correlação por ICP-MS na amostra 2, por meio dos dados de DRX é possível estimá-lo na litoiorita.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores Reiner Neumann, Ciro Ávila e Matheus Machado pela oportunidade e paciência, mas também por todo o conhecimento transmitido. Ao CETEM e à equipe do laboratório SCT por todo suporte durante a elaboração da pesquisa. Agradeço também ao CNPq e ao projeto CNPq “CoManga – Caracterização de minérios e ocorrências de manganês no Cinturão Mineiro (MG) com foco em minerais estratégicos: Co, Li, Ni e Cu” pela bolsa de iniciação científica e incentivo financeiro para a pesquisa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CABRAL, A.R. et al. (2019). Alabandite (MnS) in Metamorphosed Manganiferous rocks at Morro da Mina, Brazil: palaeoenvironmental significance. *Eur J Mineral* 31:973-982.

CIDADE, T.P. et al. (2020). Minerais pesados de saprólitos de pegmatitos intrusivos no ortognaisse Resende Costa: caracterização e correlação com a Província Pegmatítica de São João del Rei, Minas Gerais, Brasil. *Geologia USP. Série Científica*, 20(3), 3-22.

INTERNATIONAL MANGANESE INSTITUTE (IMnI). *IMnI Annual Review 2021*. Paris, França. 2021. 46p.

ESTÉREIS DE ROCHAS ORNAMENTAIS COMO POTENCIAL REMINERALIZADOR DO SOLO – PROTOCOLO AGRONÔMICO II.

QUARRY WASTE FROM THE EXTRACTION OF ORNAMENTAL STONES AS A POTENTIAL SOIL REMINERALIZER - AGRONOMIC PROTOCOL II.

Mayara Machado Melila Marinato

Aluna de Graduação em Engenharia de Minas, 6º período
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo - IFES
Período PIBIC/CETEM: agosto de 2023 a agosto de 2024
mayaramachado958@gmail.com.

Guilherme de Resende Camara

Orientador, Engenheiro Agrônomo, D.Sc.
g.camara@cetem.gov.br

RESUMO

O uso dos estéreis 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 agronômico de estéreis gerados na extração de rocha ornamental como remineralizador de solos, conforme protocolo agronômico final (casa de vegetação) disposto na Instrução Normativa Nº 05/2016, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. A metodologia utilizada segue o previsto e recomendado no 'Protocolo para avaliação da eficiência agronômica de remineralizadores de solo – primeira versão', da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Os resultados obtidos permitem concluir que o estéril analisado atende a todos os requisitos dispostos na legislação quanto ao seu potencial agronômico, sendo, então, passível de registro como remineralizador de solos agrícolas, visto ter demonstrado que o produto se presta ao fim que se destina.

Palavras-chave: agrominerais; pó de rocha; economia circular; sustentabilidade; resíduos.

ABSTRACT

The use of quarry waste generated in the ornamental stone production chain aligns with the principles of the Circular Economy. However, in terms of product innovation, there are still few solutions that offer sustainable and competitive economic development for industries in this sector. This research aimed to analyze the potential agronomic use of quarry waste generated from the extraction of ornamental stone as a soil remineralizer, following the final agronomic protocol (vegetation house) outlined in Normative Instruction No. 05/2016 of the Ministry of Agriculture, Livestock and Supply. The methodology adhered to the provisions and recommendations of the Brazilian Agricultural Research Corporation's 'Protocol for Evaluating the Agronomic Efficiency of Soil Remineralizers - First Version'. The results obtained allow us to conclude that the analyzed tailings meet all the legislative requirements regarding their agronomic potential and are therefore eligible for registration as an agricultural soil remineralizer, having demonstrated that the product is suitable for its intended purpose.

Keywords: agrominerals; stone powder; circular economy, sustainability; waste.

1. INTRODUÇÃO

Atrelado ao potencial nacional de produção de rochas ornamentais e consequente montante de estéreis gerados no processo produtivo, os quais serão aqui denominados de Potenciais Remineralizadores de Solos (PR), 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 preconizem a obtenção de formas alternativas de fertilização dos solos a partir do uso dos PR 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. OBJETIVO

Com esta pesquisa objetivou-se analisar o potencial de uso agronômico de estéreis gerados na extração de rocha ornamental como remineralizador de solos, conforme protocolo agronômico final (protocolo agronômico II) disposto na Instrução Normativa Nº 5, de 10 de março de 2016, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (IN MAPA Nº 05/2016 - BRASIL, 2016).

3. MATERIAL E MÉTODOS

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

A Fase I consiste na caracterização química e mineralógica das amostras, enquanto a Fase II caracteriza-se por testes de incubação. Os resultados das Fases I e II não serão apresentados neste artigo, contudo ressalta-se que o presente material atende a todos os requisitos mínimos e máximos dispostos na IN MAPA Nº 05/2016, sendo considerado, então, um potencial remineralizador de solos.

Com a execução da Fase III, referente ao Protocolo Agronômico II, e inerente ao tema proposto para este artigo, objetiva-se demonstrar, de forma conclusiva, que o produto se presta ao fim que se destina, fazendo-se uso da metodologia descrita a seguir.

3.1 Fase III: Protocolo Agronômico II

Os ensaios foram realizados em casa de vegetação, localizada no Centro de Tecnologia Mineral – Núcleo Regional do Espírito Santo, Cachoeiro de Itapemirim, Espírito Santo, Brasil.

A execução do estudo proposto foi feita de forma individualizada, tanto para as culturas do milho e do rabanete, quanto para o solo argiloso e para o solo arenoso. A metodologia utilizada segue o previsto e recomendado no ‘Protocolo para avaliação da eficiência agronômica de remineralizadores de solo – primeira versão’, da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), assim como na IN MAPA Nº 53/2013. Desta forma, foram realizados 8 diferentes ensaios agronômicos, conforme apresentado na Quadro 1.

Quadro 1: Descrição dos ensaios do potencial remineralizador (PR) em casa de vegetação.

ENSAIO	DESCRIÇÃO
E1	Primeiro ciclo de cultivo para a cultura do milho cultivado em solo argiloso.
E2	Segundo ciclo de cultivo para a cultura do milho cultivado em solo argiloso.
E3	Primeiro ciclo de cultivo para a cultura do milho cultivado em solo arenoso.
E4	Segundo ciclo de cultivo para a cultura do milho cultivado em solo arenoso.
E5	Primeiro ciclo de cultivo para a cultura do rabanete cultivado em solo argiloso.
E6	Segundo ciclo de cultivo para a cultura do rabanete cultivado em solo argiloso.
E7	Primeiro ciclo de cultivo para a cultura do rabanete cultivado em solo arenoso.
E8	Segundo ciclo de cultivo para a cultura do rabanete cultivado em solo arenoso.

Para a execução do proposto, em cada ensaio foram utilizadas 5 diferentes doses do potencial remineralizador (0.00 t/ha (D0), 1.00 t/ha (D1), 5.00 t/ha (D2), 10.00 t/ha (D3) e 20.00 t/ha (D4)). Um tratamento adicional foi testado (D6), referente a adubação convencional realizada para a cultura, totalizando 6 tratamentos, em 4 repetições. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado. O potencial remineralizador, de classificação petrográfica Varvito, foi testado na granulometria farelado. Com o objetivo de analisar o potencial agrônomo da rocha em análise como fonte de nutrientes e com relação a sua capacidade de correção de acidez do solo, nenhuma outra fonte de fertilização ou de correção de acidez foi adicionado aos tratamentos. Durante o segundo ciclo de cultivo das culturas (Ensaio 2, 4, 6 e 8), não foram reaplicados os tratamentos a base do potencial remineralizador, objetivando avaliar o efeito residual.

Cada tratamento é composto por um vaso plástico contendo 20 kg de solo, peneirado e homogeneizado. A umidade do solo de cada tratamento foi mantida em 80% da capacidade de campo. As práticas agrícolas adotadas durante a condução dos ensaios seguiram o recomendado para a cultura.

Cada ensaio teve duração de 50 dias após a germinação (DAG), para a cultura do milho, e de 40 DAG, para a cultura do rabanete. Aos 25 e 50/40 DAG foram analisados a altura das plantas e, ao final do experimento, a massa seca da parte aérea das plantas (MSPA), obtida após acondicionamento e secagem das plantas em estufa de circulação de ar a $60 \pm 3^\circ\text{C}$ por 48h, com posterior pesagem em balança de precisão.

Atendidos os pressupostos para as análises estatísticas, os resultados foram submetidos à análise de variância e, quando significativos para as variáveis avaliadas, 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).

Para fins de utilização da rocha analisada neste estudo como remineralizador destinado a agricultura, os resultados obtidos foram analisados e comparados com as regras previstas na IN MAPA Nº 05/2016.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela a seguir (Tabela 2) são apresentados os resultados inerentes as variáveis altura (ALT) e massa seca da parte aérea (MSPA) para os ensaios 1, 2, 3 e 4.

Tabela 2: Altura (ALT) e Massa Seca da Parte Aérea (MSPA) das plantas de milho cultivadas em dois solos distintos, por dois ciclos consecutivos, em diferentes dosagens do potencial remineralizador em estudo (T2 a T5) em comparação a testemunha (T1) e a adubação convencional (T6).

Tratamentos	Variável	Argiloso				Arenoso			
		1º Ciclo		2º Ciclo		1º Ciclo		2º Ciclo	
		25 DAG ²	50 DAG ²	25 DAG ²	50 DAG ²	25 DAG ²	50 DAG ²	25 DAG ¹	50 DAG ²
T1	Altura (cm)	34.58c	40.72c	40.21c	43.86c	25.63c	30.95c	33.22a	35.67b
	MSPA (g)	-	6.00b	-	6.97c	-	6.41b	-	6.65c
T2	Altura (cm)	41.53b	46.6b	40.75c	43.83c	29.75b	36.33b	34.33a	37.30b
	MSPA (g)	-	7.99b	-	8.80b	-	7.13b	-	7.60b
T3	Altura (cm)	41.82b	48.07b	42.92c	54.07b	30.85b	37.67b	33.91a	38.02b
	MSPA (g)	-	8.32b	-	9.49b	-	6.57b	-	7.92b
T4	Altura (cm)	43.75b	48.22b	46.13b	52.45b	30.20b	37.37b	30.33a	38.37b
	MSPA (g)	-	8.51b	-	9.71b	-	6.15b	-	8.00b
T5	Altura (cm)	44.75b	48.55b	47.12b	54.75b	32.62a	39.47a	35.00a	42.55a
	MSPA (g)	-	8.52b	-	10.00b	-	6.26b	-	8.10b
T6	Altura (cm)	49.45a	55.15a	51.25a	72.55a	36.12a	44.75a	37.00a	46.02a
	MSPA (g)	-	11.06a	-	13.31a	-	9.52a	-	13.75a

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Scott-Knott ao nível de 5% de probabilidade. ¹Não significativo ($p \geq .05$). ²Significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$). ³Não significativo para a variável ALT, porém significativo para a variável MST ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$).

A análise dos dados evidenciou diferença significativa entre os tratamentos, dentro de cada época de avaliação (25 DAG e 50 DAG), para os dois ciclos produtivos e para os diferentes solos em estudo.

Ao final do primeiro e segundo ciclos de produção do milho em solo argiloso, observa-se que todos os tratamentos acrescidos do potencial remineralizador em estudo (T2 a T5) apresentaram tendência de resultados superiores significativos quando comparados a testemunha (T1), e inferiores ao tratamento convencional (T6), para a variável altura. Há similaridade com a tendência de resultados observados para a variável MSPA, porém, no primeiro ciclo não houve diferença estatística entre a testemunha e os tratamentos acrescidos do potencial remineralizador, fato este diferente do observado no segundo ciclo, o que evidencia a capacidade do potencial remineralizador em contribuir positivamente para a variável ATL, desde sua aplicação ao solo, e para a variável MSPA, com expressão positiva a partir do segundo ciclo produtivo.

Ao analisarmos os resultados para os ciclos de produção do milho em solo arenoso, observa-se que a expressão positiva do uso do potencial remineralizador é, sobremaneira, mais suave que em solo argiloso. Contudo, há diferença significativa entre os tratamentos acrescidos do potencial remineralizador em comparação a testemunha, para a variável ALT, aos 25 e 50 DAG do primeiro ciclo de produção. Este fato não é observado no segundo ciclo, porém, para esta variável, a maior dosagem do potencial remineralizador testado (T5) se igualou estatisticamente aos resultados observados para o tratamento T6, o que indica tendência positiva de sua utilização no solo. Já para a variável MSPA, o potencial remineralizador em estudo apresentou expressão positiva aos 50 DAG, o que também evidencia seu potencial de uso junto a solos arenosos, para a cultura do milho.

Partindo para a análise dos dados obtidos para a cultura do rabanete, os ensaios 5, 6, 7 e 8 referem-se ao estudo do potencial remineralizador em diferentes dosagens, em solo argiloso (ensaios 5 e 6) e arenoso (ensaios 7 e 8), por dois ciclos consecutivos da cultura. Na tabela a seguir (Tabela 3) são apresentados os resultados inerentes as variáveis altura (ALT) e massa seca total (MST) para os ensaios anteriormente descritos.

Tabela 3: Altura (ALT) e Massa Seca Total (MST) das plantas de rabanete cultivadas em dois solos distintos, por dois ciclos consecutivos, em diferentes dosagens do potencial remineralizador em estudo (T2 a T5) em comparação a testemunha (T1) e a adubação convencional (T6).

Tratamentos	Parâmetros	Argiloso				Arenoso			
		1º Ciclo		2º Ciclo		1º Ciclo		2º Ciclo	
		20 DAG ²	40 DAG ²	20 DAG ¹	40 DAG ²	20 DAG ²	40 DAG ³	20 DAG ¹	40 DAG ²
T1	Altura (cm)	8.27b	11.37a	11.25a	19.00b	8.30b	11.44a	13.00a	20.25b
	MST (g)	-	10.94d	-	16.62c	-	14.52c	-	22.46c
T2	Altura (cm)	8.80b	11.62a	11.50a	20.87b	8.85b	12.10a	13.75a	22.75b
	MST (g)	-	11.69d	-	23.39b	-	19.12b	-	31.52b
T3	Altura (cm)	10.62a	12.57a	13.75a	21.25b	9.57b	12.98a	14.75a	26.00a
	MST (g)	-	16.68c	-	24.91b	-	22.40b	-	38.76b
T4	Altura (cm)	10.92a	12.71a	14.12a	22.50b	10.32a	13.09a	14.87a	26.00a
	MST (g)	-	18.11c	-	25.24b	-	23.37b	-	41.32b
T5	Altura (cm)	10.62a	13.08a	14.12a	24.00a	10.35a	13.42a	15.25a	27.25a
	MST (g)	-	23.22b	-	31.19b	-	28.62a	-	59.28a
T6	Altura (cm)	11.05a	14.81a	15.62a	27.37a	11.25a	15.06a	16.37a	29.25a
	MST (g)	-	30.75a	-	53.59a	-	35.92a	-	77.49a

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si. Foi aplicado o Teste de Scott-Knott ao nível de 5% de probabilidade. ¹Não significativo ($p \geq .05$). ²Significativo ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$). ³Não significativo para a variável ALT, porém significativo para a variável MST ao nível de 5% de probabilidade ($.01 \leq p < .05$).

Para o primeiro ciclo de produção do rabanete, ao final dos 40 DAG, o potencial remineralizador não apresentou tendência de expressão positiva para a variável ALT, tanto para o solo argiloso quanto arenoso, fato este não observado ao final do segundo ciclo, quando claramente o potencial remineralizador se expressa positivamente, principalmente nas dosagens mais altas.

Já para a variável MSPA, observa-se tendência de incremento positivo durante os dois ciclos produtivos, tanto em solo argiloso quanto em solo arenoso. Destaca-se que, para quase todos os dados analisados, os tratamentos acrescidos do potencial remineralizador diferiu positivamente da testemunha, o que evidencia o potencial agronômico do material analisado.

Corroborando os resultados obtidos neste trabalho com as exigências previstas na legislação específica aos remineralizadores de solos (Brasil, 2016), o presente material atende as premissas inerentes ao ensaio agronômico de casa de vegetação e os resultados obtidos permitem concluir que o potencial remineralizador em estudo possui a capacidade de alterar, positivamente, duas ou mais variáveis de desempenho da cultura, atuando isolada ou cumulativamente no crescimento e incremento de massa, além de alterar, positivamente, variáveis geoquímicas do solo, demonstrando de forma conclusiva que o produto se presta ao fim que se destina.

5. CONCLUSÃO

O material em análise nesta pesquisa, de classificação petrográfica Varvito, atende a todos os requisitos dispostos na IN MAPA Nº 05/2016, tanto com relação às especificações de natureza física quanto químicas e quanto ao seu potencial agronômico, sendo, então, passível de registro como remineralizador de solos agrícolas, visto ter demonstrado de forma conclusiva, a partir dos resultados apresentados neste relatório, que o produto se presta ao fim que se destina.

6. AGRADECIMENTOS

Ao Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, a empresa Alto Vale Mineração e ao meu orientador, Guilherme Camara.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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. Lei no 12.890, de 10 de dezembro de 2013. Altera a Lei no 6.894, de 16 de dezembro de 1980, para incluir os remineralizadores como uma categoria de insumo destinado à agricultura, e dá outras providências. 2013.

CASTRO, J.P.V.; LEANDRO, W.M.; BRASIL, E.P.F.; OLIVEIRA, C.B.A.; PASSOS, P.B.; MUNIZ, M.P.; RIBEIRO, R.S.; SILVA, M.L. Parâmetros fitotécnicos sobre as variáveis edáficas da cultura do milho (*Zea mays*) com o uso dos remineralizadores a base de potássio (K^+) em diferentes classes de solo. Revista Contemporânea, vol.4, n.1, p.2432-2449, 2024.

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

MARTINS, E.S.; MARTINS, E.S.; HARDOIM, P.R. Princípios geoquímicos, mineralógicos e biológicos do manejo de remineralizadores de solos. Informe Agropecuário: remineralizadores e a fertilidade do solo. EPAMIG: Belo Horizonte, vol.44, n.321, p.15-25, 2023.

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

SOUZA, D.I.; FAGOTTI, D.L.; SATURNO, D.F.; CEREZINI, P.; CERVANTE, V.N.M.; NOGUEIRA, M.A. Adubação verde associado a pó de basalto e fosfato natural em sistemas agroecológicos no sul do Paraná e norte de Santa Catarina. Cadernos de Agroecologia, vol.6, n. 2, 2011.

PRODUÇÃO DA CADEIA EXTRATIVA MINERAL DO LÍTIO NOS MUNICÍPIOS BRASILEIROS E DESENVOLVIMENTO

PRODUCTION OF THE LITHIUM MINERAL EXTRACTION CHAIN IN BRAZILIAN MUNICIPALITIES AND DEVELOPMENT

Murilo dos Santos da Silva e Silva

Aluno de Graduação da Geografia, 9º período
Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Período PIBIC: outubro de 2023 a agosto de 2024

Maria Pereira Lima Green

Orientadora, Geógrafa, Mestre em Políticas públicas

Fábio Giusti Azevedo de Brito

Coorientador, Geógrafo, Doutor em Recursos Hídricos e Meio Ambiente

RESUMO

Este trabalho explora preliminarmente a estrutura produtiva brasileira da mineração, com foco específico na cadeia extrativa do minério de lítio. O objetivo central é analisar detalhadamente a dinâmica orçamentária da exploração mineral nos territórios envolvidos, com ênfase na recepção da Compensação Financeira pela Exploração de Recursos Minerais (CFEM). A relevância deste estudo está na sua capacidade de servir como base para pesquisas e desenvolvimentos futuros, proporcionando uma visão abrangente sobre a estrutura produtiva do setor e sua real contribuição, ou a falta dela, para o desenvolvimento dos territórios explorados. A análise inicial revela que os benefícios proporcionados para esses territórios são limitados, uma vez que a compensação financeira recebida pela exploração é extremamente baixa em comparação aos valores totais da produção mineral. Ainda, a ausência de políticas eficazes para a agregação de valor evidencia uma deficiência significativa na contribuição ao desenvolvimento regional sustentável.

Palavras-chave: CFEM, mineração, território.

ABSTRACT

This paper preliminarily explores Brazil's mining production structure, with a specific focus on the lithium ore extraction chain. The central objective is to analyze in detail the budgetary dynamics of mineral exploration in the territories involved, with an emphasis on the receipt of Financial Compensation for the Exploration of Mineral Resources (CFEM). The relevance of this study lies in its ability to serve as a basis for future research and development, providing a comprehensive view of the sector's productive structure and its real contribution, or lack thereof, to the development of the territories explored. The initial analysis reveals that the benefits provided to these territories are limited, since the financial compensation received from exploitation is extremely low compared to the total value of mineral production. Furthermore, the lack of effective policies for adding value shows a significant deficiency in the contribution to sustainable regional development.

Keywords: CFEM, mining, territory.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, Minas Gerais é o único estado brasileiro com reservas de minério de lítio. De acordo com o projeto de lei nº 1.992/2020, de autoria do deputado Jean Freire, os municípios que compõem o "Vale do Lítio", situados no nordeste do estado, são: Araçuaí, Itinga, Capelinha, Coronel Murta, Itaobim, Malacacheta, Medina, Minas Novas, Pedra Azul, Rubelita, Salinas, Virgem da Lapa, Teófilo Otoni e Turmalina. No entanto, a cadeia extrativa do lítio opera atualmente apenas em Araçuaí e Itinga, enquanto o beneficiamento é realizado pela Companhia Brasileira de Lítio (CBL) no município de Divisa Alegre, também em Minas Gerais. A ausência de operações nos demais municípios do Vale do Lítio deve-se ao fato de que eles ainda estão em fase de estudo para exploração, embora muitos apresentem bom potencial para futuras atividades extrativas. Portanto, este trabalho se concentrará na cadeia extrativa do lítio envolvendo Araçuaí e Itinga, aplicando a metodologia para desenvolver uma análise consistente e atingir nossos objetivos.

Convém ponderar ainda, que um dos referenciais teóricos que fundamentam este trabalho e ajudam a sustentar a análise crítica a seguir é a abordagem da CEPAL (Comissão Econômica para a América Latina e o Caribe) sobre as relações de troca desiguais, elaborada principalmente por Raul Prebisch. Logo de acordo com essa teoria, as trocas entre produtos primários e manufaturados são desiguais, favorecendo os países centrais em detrimento dos periféricos. Essa perspectiva se torna pertinente ao analisar o Brasil, uma vez que abarcamos porcentagem substancial de um recurso cada vez mais valioso, que não podem ser apenas explorados e exportados sem deixar nenhuma contribuição para os territórios produtores, seja em forma de uma compensação significativa, ou num salto da nossa estrutura produtiva.

2. OBJETIVO

Mapear o valor da produção da cadeia extrativa mineral de lítio e da arrecadação da Compensação Financeira por Exploração Mineral (CFEM) no Brasil e assim analisar se a relação entre o valor da produção e o que fica para o município traz possibilidade de desenvolvimento para os territórios que está sendo e irão ser explorados.

3. METODOLOGIA

O trabalho baseia-se no cruzamento de dados sobre o valor de produção da cadeia extrativa do lítio nos municípios de Araçuaí e Itinga com o recebimento de CFEM. A ênfase nesses dois municípios decorre do fato de que apenas eles lidam com o processo de extração. Utilizou-se duas bases de dados da Agência Nacional de Mineração (ANM) para obter os resultados sendo elas: o Portal de Maiores Arrecadadores e o Observatório da CFEM.

Na plataforma dos Maiores Arrecadadores da ANM, a primeira etapa envolveu selecionar os anos desejados, abrangendo o período de 2010 a 2023, para obter uma visão mais ampla da dinâmica de crescimento da produção. Em seguida, especificamos a substância como Minério de Lítio, incluindo todos os minérios ricos em lítio, como espodumênio e petalita. Restringimos a busca à região Sudeste e ao estado de Minas Gerais, focando especificamente nos municípios produtores de Itinga e Araçuaí. Após obter os dados de produção, utilizamos o Observatório da CFEM da ANM para analisar os valores de CFEM recebidos por cada município. A partir desses dados, foram elaborados quatro gráficos que auxiliarão na análise da relação entre a exploração do lítio e a arrecadação de CFEM.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, os dados revelam que, entre 2015 e 2020, a produção de lítio em Itinga e Araçuaí foi modesta, mas apresentou crescimento (Figura 1 e 2). Esse crescimento pode ser atribuído ao debate sobre a transição energética, que aumentou a demanda por lítio, especialmente dos países que estão na fronteira tecnológica e avançados nesse novo paradigma.

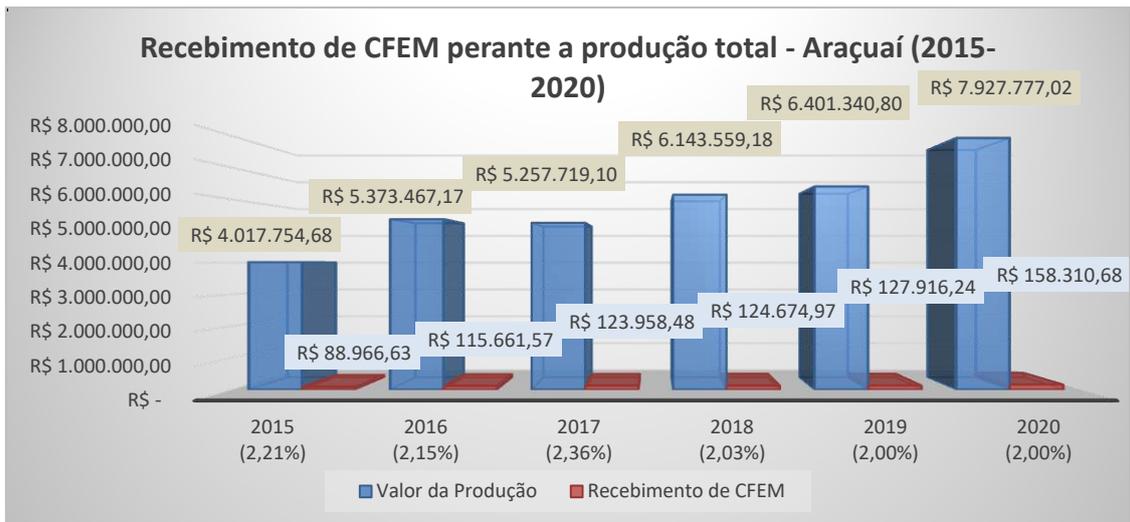


Figura 1: Gráfico da relação de recebimento de CFEM perante a produção total de Araçuaí (2015-2020).

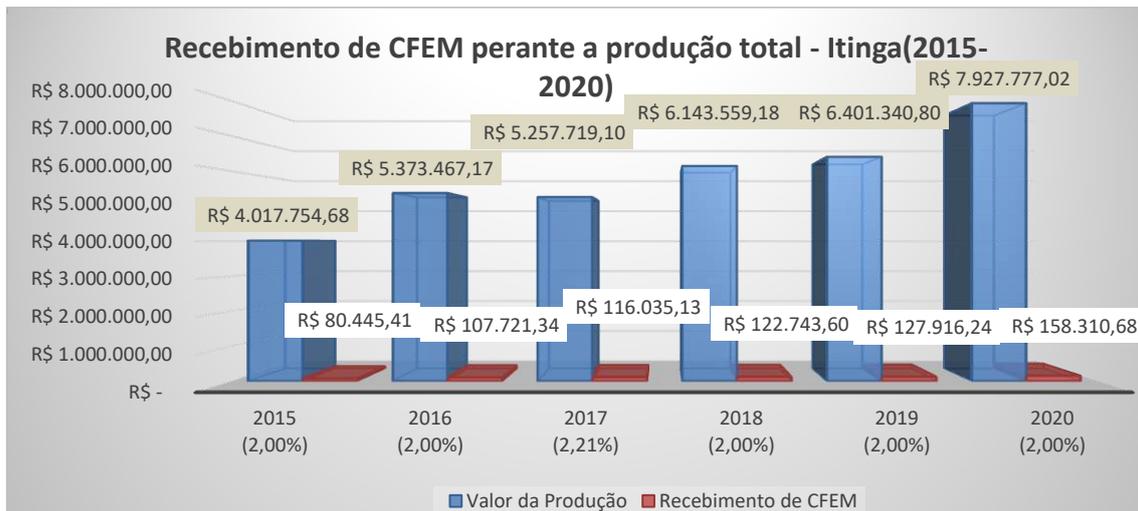


Figura 2: Gráfico da relação de recebimento de CFEM perante a produção total de Itinga (2015-2020).

Ao focarmos a análise nos anos de 2021 a 2023 no município de Araçuaí (Figura 3), os valores da produção começam a se tornar discrepantes. Em 2021, a produção foi baixa em relação à média, devido ao impacto da pandemia global de COVID-19. É importante, ressaltar, também, que, em 2022, não há registros de valores de produção em Araçuaí no banco de dados da ANM. Assim, o ano de 2023 se destaca pelos números que superaram valores anteriores. Da mesma forma, no município de Itinga, o “boom” de produção também começou no início da década, especificamente em 2022 (Figura 4).

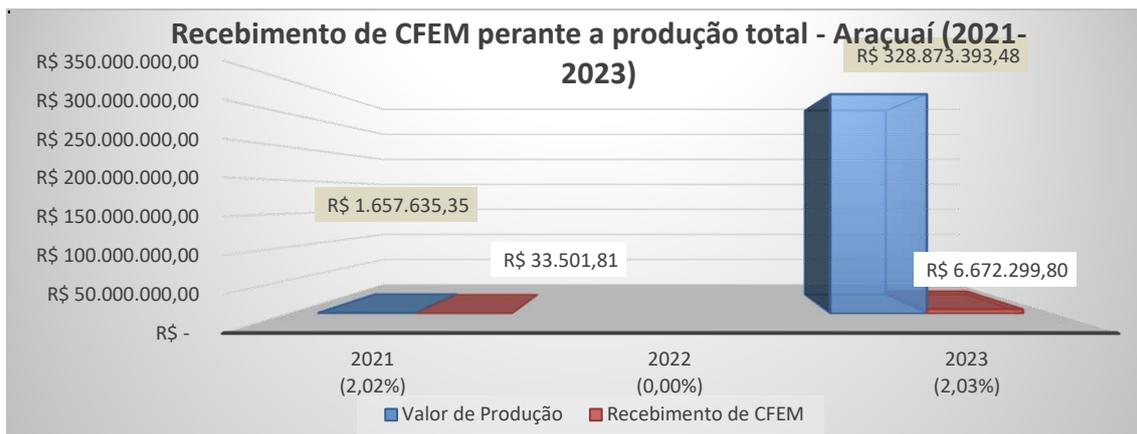


Figura 3: Gráfico da relação de recebimento de CFEM perante a produção total de Araçuaí (2021-2023).

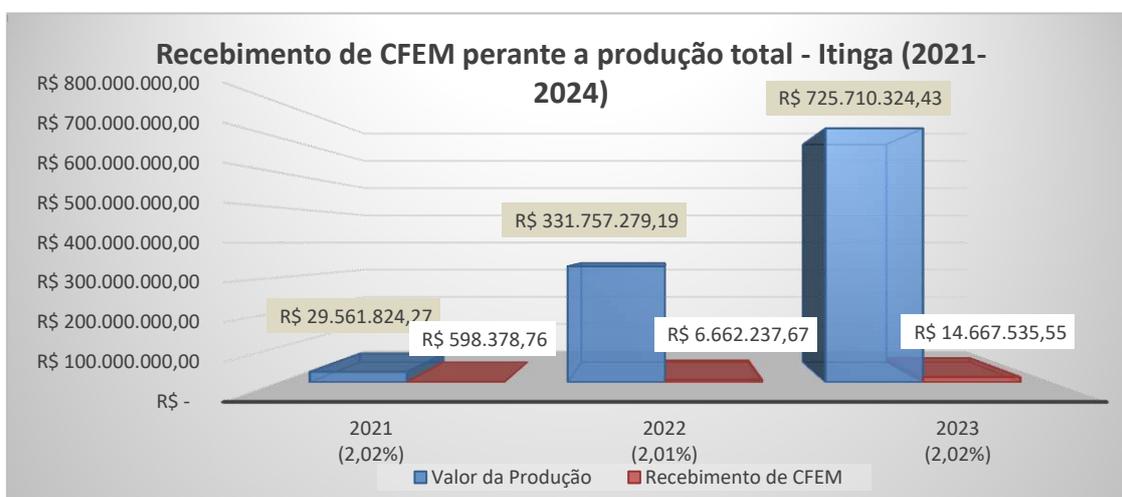


Figura 4: Gráfico da relação de recebimento de CFEM perante a produção total de Itinga (2021-2023).

Concluída a análise dos valores de produção, passamos a investigar o fator chave desse trabalho: o recebimento de CFEM em relação a produção. Antes de darmos prosseguimento para a próxima análise, é importante deixar claro a dinâmica da distribuição da CFEM advindo das empresas que exploram o recurso mineral. Dessa forma, a lei nº 13.540 de 18 de dezembro de 2017, diz que 60% da CFEM devem ser destinadas aos municípios onde ocorreu a exploração em seu território. Sendo assim, é com base nessa premissa que a análise de CFEM dos municípios de Araçuaí e Itinga será feita.

É possível evidenciar, diante dos gráficos, apresentados, que por mais que haja um enorme crescimento na produção da cadeia extrativa do minério de lítio, o recebimento de CFEM para esses municípios que abrigam essa exploração e seus inúmeros impactos, não chegam a receber 3% do valor produzido pelas empresas, resultando então numa exploração onde as alíquotas de compensação são baixas.

Diante disso, é incoerente que a exploração de um dos minérios mais importante no que tange o cenário internacional, tenha uma abrangência e capacidade pequenas para cooperar de maneira significativa com o desenvolvimento do território. Ainda, pela importância desse minério já contextualizada, a frágil dinâmica orçamentária de compensação, deveria dar lugar a políticas industriais para promover manufaturas de alto valor agregado com essa matéria prima, visto que exportamos uma grande quantidade Espodumênio e Carbonato de lítio.

5. CONCLUSÃO

Apesar do significativo aumento na produção, o retorno financeiro para os municípios exploradores é ínfimo. Logo esse cenário coopera para a permanência da dependência tecnológica e econômica, impedindo um desenvolvimento significativo para o território. Portanto, para tentar romper com essa lógica, é fundamental trocar os baixos ganhos de uma exploração por iniciativas que alocaram nesses territórios trabalhos de alta qualificação, universidades, entre outros, o que vai resultar na sofisticação dessa cadeia produtiva.

6. AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha profunda gratidão pelo apoio científico e financeiro recebido do CNPq e do CETEM, que foram fundamentais para a realização deste trabalho. Agradeço aos meus orientadores, Maria Pereira Lima Green e Fábio Giusti Azevedo de Brito, por sua orientação, paciência e vasto conhecimento, que foram essenciais para a condução deste estudo. Agradeço também aos meus colegas do NETMIN pelo constante apoio, colaboração e troca de ideias que enriqueceram esta pesquisa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). Maiores arrecadadores de CFEM. Disponível em: < https://sistemas.anm.gov.br/arrecadacao/extra/relatorios/cfem/maiores_arrecadadores.aspx> Acesso em: 18 jul. 2024.

BRASIL lei nº 13.540, de 19 de dezembro de 2017. Alterada a Lei nº 8.213, de 24 de julho de 1991, e estabelece diretrizes relacionadas à mineração. Diário Oficial da União: Brasília, DF, 20 dez. 2017. Disponível em: < https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2017/lei/113540.htm> Acesso em: 18 jul. 2024.

POWER BI. Arrecadação da CFEM. Disponível em: < <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiZDA5NGMyYmYtOWQyMi00NzA1LWFiOTQtNmU5NjEyMTI3ZDMxIiwidCI6ImEzMDgzZTIxLTc0OWItNDUzNC05YWZhLTU0Y2MzMTg4OTdiOCJ9&pageName=ReportSection7a43f884dc43352e5953>> Acesso em: 18 jul. 2024.

PREBISCH, Raúl. O desenvolvimento econômico da América Latina e seus principais problemas. Revista brasileira de economia, vol. 3, n. 3, p. 47-111, 1949.

FUNCIONALIZAÇÃO DO ARGILOMINERAL PLYGORKITA COM DIFERENTES TIPOS DE SURFACTANTES ORGÂNICOS

FUNCTIONALIZATION OF PLYGORKITE CLAY MINERAL WITH DIFFERENT TYPES OF ORGANIC SURFACTANTS

Natan Léo de Paiva Mello

Aluno de Graduação da UFRJ. Química, 5º período
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBITI/CETEM: outubro de 2023 a agosto de 2024
natan.leo@gradu.iq.ufrj.br

Larissa Oliveira Alexandre

Orientador, Química Industrial, Sc.
larissalalexandre@eq.ufrj.br

Luiz Carlos Bertolino

Coorientador, Geólogo, D.Sc.
lcbertolino@cetem.gov.br

RESUMO

O argilomineral palygorskita pode ser funcionalizado pela adsorção de surfactantes em sua estrutura, para criar novos materiais de importância econômica. Este estudo visa a avaliação e comparação de dois tipos de surfactantes não iônicos (TWEEN-80 e TRITON-X-100) na funcionalização e mudança de estrutura de uma amostra de palygorskita proveniente da região de Guadalupe - Piauí, devidamente beneficiada e caracterizada, a fim de entender suas propriedades, possível mudança estrutural e aplicações práticas deste material.

Palavras-chave: funcionalização, palygorskita, TWEEN-80, TRITON-X-100.

ABSTRACT

The clay mineral palygorskite can be organofilled by the sorption of surfactants in its structure in order to create new and economically important materials. This study aims the testing and comparison of two types of non-ionic surfactants (TWEEN-80 and TRITON-X-100) in the organofillization and possible structural change of a sample of palygorskite from Guadalupe region - Piauí, properly benefited and characterized, in order to understand its properties, possible structural change and practical applications of this material.

Keywords: functionalization, palygorskite, TWEEN-80, TRITON-X-100.

1. INTRODUÇÃO

A palygorskita ($\text{Si}_8\text{Mg}_5\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) é um argilomineral de caráter fibroso, estrutura 2:1 relativamente comum, de grande área superficial, alta estabilidade térmica e carga superficial negativa. A palygorskita se mostrou promissora em diversas aplicações devido a suas propriedades físicas e químicas, dentre elas: adsorção de substâncias, catálise de reações, materiais poliméricos e agentes bactericidas (RODRIGUES et al., 2022; WANG, WANG, 2019).

Os surfactantes mais comumente usados para funcionalização de argilominerais são sais quaternários de amônio de cadeia longa, especialmente o brometo de cetil trimetil amônio (CTAB), devido a sua eficiência em ser adsorvido e sua disponibilidade no mercado. Outros tipos de surfactante, como os não-iônicos, são usados com menos frequência, porém apresentam potencial de mudanças estruturais que possibilitam o material de realizar ligações covalentes. Estes não se ligam de forma eletrostática a palygorskita, mas sim por ligações entre os oxigênios, e possuem menor capacidade de adsorção, no entanto a combinação de surfactantes diferentes pode se mostrar promissora para a funcionalização de argilominerais (ABHINAYAA et al., 2019; ANDRUNIK, BAJDA, 2019).

2. OBJETIVO

Este estudo visa a testagem e comparação de surfactantes (TWEEN 80 e TRITON X-100) para funcionalização de palygorskita proveniente da região de Guadalupe - Piauí, de modo a analisar a eficiência na adsorção destes surfactantes, possível mudança de estrutura da palygorskita, suas propriedades e possível aplicação prática.

3. METODOLOGIA

A amostra de palygorskita, denominada MV-P03-01 já havia sido previamente beneficiada antes de sua utilização no estudo. A caracterização da amostra foi feita usando diversas técnicas, sendo elas: Difratomia de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura com EDS (MEV-EDS), Análise Granulométrica, Capacidade de Troca Catiônica (CTC) através do método do azul de metileno e Análise de Potencial Zeta.

O experimento de Capacidade de Troca Catiônica foi feito pelo método do azul de metileno baseado no padrão ASTM C837-09, 2009. Onde 2,00 gramas de amostra seca a 60°C foi adicionado a um bécher com 30mL de água deionizada, e o pH foi ajustado para 3 pela adição de solução de ácido sulfúrico 1%. Foi então adicionada ao bécher uma solução de azul de metileno em proporção de 0,3200 g de azul de metileno por 100,0mL de água deionizada, 1,0mL por vez até se verificar a saturação.

As análises por difratometria de raios X (DRX) foram realizadas pelo método do pó, no equipamento Bruker-AXS D8 Advance Eco, com radiação $\text{Cu K}\alpha$ (40 kV/25 mA), com passo de $0,02^\circ 2\theta$, tempo de contagem de 0,52 segundos por passo com detector linear sensível à posição do tipo *silicon drift* (com discriminação de energia) LynxEye XE, coletados de 4° a $70^\circ 2\theta$.

O método utilizado para realizar as análises de FRX da amostra MV-P03-01 e amostras funcionalizadas foi o de fusão, e o fundente usado foi tetraborato de lítio. A amostra foi pesada em 0,6000g em um cadinho de platina, juntamente de 6,000g de fundente, e então colocada na máquina de fusão EAGON 2 da PANalytical e analisadas por WDXRF num equipamento da PANalytical, modelo Axios Max. de fusão onde foi homogeneizada com o fundente e fundida a 1100°C por 600 segundos. O material fundido foi então vertido em um molde e aguardou-se seu esfriamento, para fazer a pastilha usada para análise por WDXRF num equipamento da PANalytical, modelo Axios Max.

Foi feita também uma análise de perda por calcinação, simultaneamente, para maior precisão dos dados de percentuais de composição. Os ensaios de perda por calcinação (PPC) foram realizados no TGA-701 da LECO a 1.000°C, utilizando 1,0 g de amostra.

A granulometria da amostra foi determinada utilizando o Malvern Mastersizer 2000 E Ver. 6.01. A amostra foi desagregada por ultrassom durante 15 minutos, usou-se água deionizada como dispersante. As análises foram realizadas em triplicata para garantir a repetitividade amostral.

As amostras, tanto a pura quanto as organofilizadas foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV). A amostra foi solubilizada em álcool etílico 99% e posta sobre o porta amostra com uma pipeta de plástico limpa. A amostra foi recoberta com prata e analisada no microscópio Hitachi Modelo TM3030 Plus, equipado com um sistema de microanálise química por dispersão de energia (EDS) Bruker Quantax.

A palygorskita foi funcionalizada com dois surfactantes diferentes, sendo eles: TWEEN-80 e TRITON X-100. Tanto TWEEN-80 quanto o TRITON X-100 são não iônicos. Para o experimento de funcionalização com TWEEN-80 e TRITON-X100 foram pesados em Erlenmeyers cerca de 5 g de amostra seca a 60°C na estufa (valores exatos na tabela 1) e adicionados 100,0 mL de água deionizada. A quantidade de surfactante adicionada foi de cerca de 5 g para cada Erlenmeyer. Os Erlenmeyers foram colocados sobre agitação mecânica em um agitador por um período de 24 horas, a 200,3 rpm.

Após a funcionalização, a amostra foi centrifugada e o sobrenadante foi descartado, a amostra foi também lavada com pelo menos 1 litro de água deionizada, para retirar o excesso de surfactantes que não tenha sido adsorvido. Em seguida a amostra funcionalizada foi seca em uma estufa a 60°C. Os dados de massa de amostra, massa de surfactante e massa total funcionalizada recuperada após centrifugação estão na Tabela 1.

Tabela 1: Massas das amostras, surfactantes usados e massa total funcionalizada.

Amostra	Massa de amostra	Massa de surfactante	Massa total funcionalizada
Tween - 1	5,0012g	5,180g	4,504g
TX - 2	5,0005g	5,002g	4,482g

O método de funcionalização foi retirado e adaptado dos trabalhos de Rodrigues et al., 2019; Abhinayaa et al., 2019 Andrunik; Bajda, 2019.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra MV-P03-01 foi submetida a diversas análises para sua caracterização, muitas das quais confirmam os dados anteriormente coletados da mesma amostra por Pôssa, 2021.

A análise de DRX confirmou a natureza da amostra como sendo constituída essencialmente pelo mineral palygorskita, evidenciando os picos característicos na Figura 1.

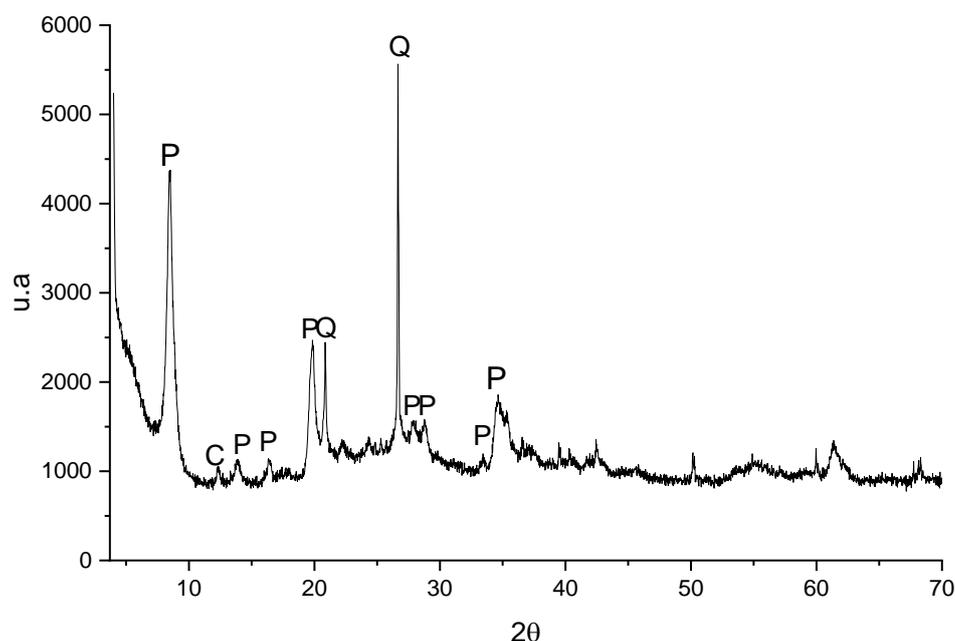


Figura 1: Difratoograma de raios X da amostra MV-P03-01.

A análise de FRX indicou a presença majoritária de SiO_2 (58,5%), Al_2O_3 (13,6%), Fe_2O_3 (9,8%) e MgO (5,6%) tanto na amostra pura quanto nas amostras funcionalizadas. Os dados da análise completa estão apresentados na tabela 2

Tabela 2: Porcentagem de analitos encontrados por amostra na análise de fluorescência de raios X (% em peso).

Analito	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	MmO	SO_3	SiO_2	TiO_2	PPC
MV-P03-01	13,3	<0,1	9,8	2,7	5,6	0,19	<0,1	58,5	0,71	8,5
Tween-1	12,3	-	8,0	2,5	4,8	0,22	-	53,3	0,68	17,9
TX-2	12,3	-	8,1	2,6	4,9	0,19	-	53,8	0,75	17,0

É perceptível que a porcentagem da parte perdida por calcinação nas amostras funcionalizadas é significativamente maior, isso se deve a perda de massa dos surfactantes adsorvidos durante a calcinação, pois estes seriam degradados a altas temperaturas por serem moléculas grandes de caráter orgânico.

A análise granulométrica foi realizada por método de difração laser em dispersão aquosa, indicando que 90% da amostra se encontram em granulometria inferior a $24,57 \mu\text{m}$. Devido à amostra ser muito fina, sua filtração durante o processo de funcionalização foi muito dificultada.

A capacidade de troca catiônica da amostra pura foi determinada em triplicata, encontrando-se o valor médio de 29,7 meq com desvio padrão de 0,236. Os resultados estão de acordo com a faixa de variação de CTC para palygorskita (LUZ; LINS, 2005).

Para as amostras funcionalizadas, a CTC foi determinada uma vez para cada amostra, sendo 29,5 meq para a amostra organofilizada com TX-100 e 24,0 meq para a amostra organofilizada com TWEEN-80. Os resultados mostram que a organofilização com TWEEN-80 alterou pouco a capacidade de troca catiônica da palygorskita enquanto a organofilização com TX-100 não

modificou visivelmente a capacidade de troca catiônica da amostra pura. Os dados também indicam que não houve uma inversão de carga da palygorskita, uma vez que se mostrou capaz de trocar cátions, ainda que essa capacidade seja levemente reduzida pelo TWEEN-80.

Foram obtidas diversas imagens em ampliações diferentes dos grãos da palygorskita, tanto original quanto as funcionalizadas que mostram sua estrutura. Verificou-se também a composição destes grãos por análise de EDS feita no próprio aparelho. A análise de EDS é por padrão menos precisa que a análise de FRX, o que explica eventuais incongruências entre as duas. As imagens da Microscopia estão na figura 2.

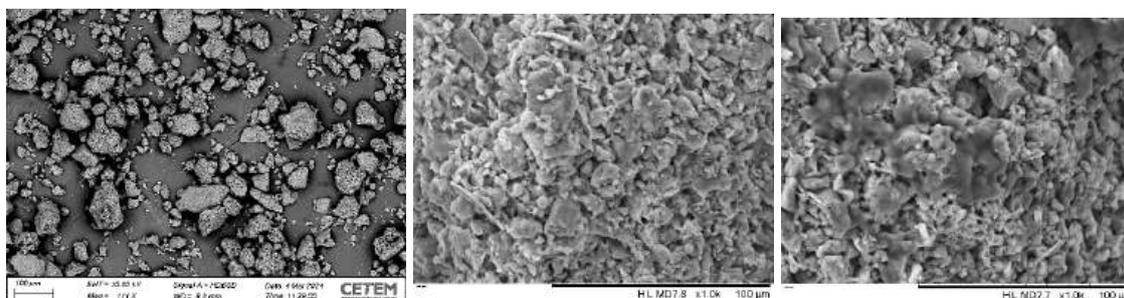


Figura 2: Imagens de MEV das amostras, da esquerda para a direita: amostra original, amostra funcionalizada com TRITON-X-100 e amostra funcionalizada com TWEEN-80.

As imagens demonstram uma mudança clara na estrutura da palygorskita funcionalizada em relação à original. É possível ver que os surfactantes adsorveram na superfície do argilomineral, formando uma cobertura sobre a estrutura original.

5. CONCLUSÃO

Conclui-se que é possível adsorver surfactantes não iônicos na superfície da palygorskita de forma relativamente simples. A adsorção tanto do TWEEN-80 quanto do TX-100 foi confirmada pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura, no entanto a capacidade de troca catiônica das amostras organofilizadas em pouco se diferem da medida para a amostra pura, sendo a mudança mais significativa a da amostra com TWEEN-80. Não é esperado que se mude consideravelmente a carga superficial do argilomineral devido à natureza não iônica dos surfactantes usados.

É necessário realizar mais testes para caracterização completa das amostras, em especial um ensaio de potencial zeta para avaliar a carga superficial do argilomineral de forma mais precisa e uma nova análise de fluorescência de raios X para descobrir se há mudança perceptível na composição das amostras e a quantidade de surfactantes adsorvido. É importante também que se realizem testes específicos para averiguar a possíveis aplicações práticas deste material.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pelo fornecimento da bolsa, ao CETEM pela infraestrutura, ao Professor Luiz Carlos Bertolino pela orientação e à Larissa Alexandre pela coorientação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABHINAYAA, R.; JEEVITHA, G.; MANGALARAJ, D.; PONPANDIAN, N.; MEENA, P. Toxic influence of pristine and surfactant modified halloysite nanotubes on phytopathogenic bacteria. *Applied Clay Science*, v.174, p.57-68, 2019.

ANDRUNIK, M.; BAJDA, T. Modification of Bentonite with Cationic and Nonionic Surfactants: Structural and Textural Features. AGH University of Science and Technology, Faculty of Geology, Geophysics and Environmental Protection, al.

Mickiewiczza 30, 30-059 Krakow, Poland, Nov. 2019. Disponível em: < Materials Free Full-Text | Modification of Bentonite with Cationic and Nonionic Surfactants: Structural and Textural Features (mdpi.com) > Acesso em: 10 jul. 2024.

LUZ, A.B.; LINS, F.A.F. Rochas & minerais industriais: usos e especificações. CETEM/MCT, 2005.

PÔSSA, J.T. Processamento e Análise de Imagens Aplicada à Caracterização Automática de Materiais. 2021. 141p. Dissertação (Mestrado) – PPGG-UERJ.

RODRIGUES, P.V.; ASSIS, T.C.; SILVA, F.A.N.G.; PONTES, F.V.M.; BARBATO, C.N.; BERTOLINO, L.C. Otimização do processo de organofilização da palygorskita (PI/Brasil) visando a remoção de agrotóxico em efluente aquoso sintético In: XXVIII ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 11, 2019, Belo Horizonte-MG.

RODRIGUES, P.V.; SILVA, F.A.N.G.; PONTESA, F.V.M.; BARBATO, C.N.; TEIXEIRA, V.G.; ASSIS, T.C.; BRANDÃO, V.S.; BERTOLINO, L.C. Adsorption of Glyphosate by Palygorskite UFRJ. Rio de Janeiro, Dez. 2022. Disponível em: < <https://www.scielo.br/j/mr/a/Gj5RXXyqKgJq7MTHPXXCD7D/?format=pdf&lang=en> > Acesso em: 10 jul. 2024.

WANG, W., WANG, A. Chapter 2: PLYGORSKITE NANOMATERIALS: STRUCTURE, PROPERTIES, AND FUNCTIONAL APPLICATIONS. In: WANG, W. WANG, A. Nanomaterials from Clay Minerals, Micro and Nano Technologies, Elsevier, 2019.

ESTUDO DE CORRELAÇÃO DA DUREZA SUPERFICIAL LEEB COM PROPRIEDADES DAS ROCHAS

CORRELATION STUDY ON NATURAL STONE TECHNOLOGICAL PROPERTIES AND SURFACE HARDNESS LEEB

Nicolas de Freitas Lopes Quimas

Aluno de Graduação em Geologia, 5º período, UFRJ
Período PIBITI/CETEM: janeiro de 2024 a julho de 2024
nicolasgeologia@ufrj.br

Nuria Fernández Castro

Orientadora, Enga. de Minas, D.Sc..
ncastro@cetem.gov.br

Marcelle Lemos Amorim de Cerqueda

Orientadora, Geóloga, D.Sc..
cerquedapci@gmail.com

RESUMO

A Dureza Leeb (HL) é uma medida da dureza superficial de materiais, originalmente desenvolvida para a área da metalurgia, que vem sendo aplicada às rochas por ser determinada mediante um ensaio não-destrutivo e *in situ*, rápido e de baixo custo. Diversos estudos correlacionam a HL com outras propriedades das rochas, mas poucos no Brasil. O presente trabalho tem como foco analisar essas possíveis correlações, para o qual foi medida a HL em 37 corpos de prova, de 13 rochas ornamentais comerciais, e os resultados obtidos comparados com resultados de ensaios de caracterização tecnológica dessas amostras, fornecidos pelo Núcleo Regional do Espírito Santo do CETEM e com a absorção de água por capilaridade, também determinada neste estudo. Verificaram-se boas correlações entre a dureza superficial e o desgaste abrasivo e a porosidade, bem como moderada com a absorção de água por capilaridade. O estudo deve ser ampliado com outros litotipos para confirmação dos resultados obtidos.

Palavras-chave: caracterização tecnológica, pedra natural, ensaios não-destrutivos.

ABSTRACT

Leeb Hardness (HL) is a measure of the surface hardness of materials, initially developed for testing metals. It has been applied to rocks because it is determined through a non-destructive, *in situ*, fast, and low-cost test. Several studies correlate HL with other rocks' properties, but few in Brazil. This work analyses those possible correlations, for which the HL was measured in 37 specimens of 13 commercial ornamental stones. The obtained results were compared with technological characterization test data of these samples provided by the Espírito Santo Unit of CETEM and with the samples' capillary water absorption coefficients, also determined in this study. Good correlations were found between surface hardness and abrasive wear and porosity, as well as a moderate correlation with water absorption by capillarity. The study should be expanded with other lithotypes to confirm the results obtained.

Keywords: technological characterization, natural stone, non-destructive testing.

1. INTRODUÇÃO

A NBR 15012 (ABNT, 2013) define rocha ornamental como “material pétreo natural utilizado em revestimentos internos e externos, estruturas, elementos de composição arquitetônica, decoração, mobiliário e arte funerária”. Uma vez que estas rochas são utilizadas em estruturas antrópicas, estão sujeitas a degradação ao longo do tempo. As rochas ornamentais são comercializadas pela sua estética e propriedades tecnológicas. Tais propriedades como a resistência à compressão, à abrasão, porosidade, dilatação térmica ou dureza, estão ligadas à sua durabilidade. A dureza é uma das propriedades físicas mais importantes das rochas que mostra sua resistência contra deformação permanente, arranhões e penetração. Há várias maneiras de mensurar a dureza, sendo obtidos resultados em escalas diversas variando de acordo com a ferramenta e método utilizado (GHORBANI, 2023). A dureza Leeb (HL, Hardness Leeb) é uma das técnicas dinâmicas para medições *in situ* da dureza superficial de materiais, rápida e baixo custo, que mede a resistência de uma camada fina da superfície do material ao impacto de um ponteiro, pela perda da energia no rebote desse ponteiro (AOKI & MATSUKURA, 2008). O método está definido nas normas ISO 16859 e ASTM A956 para materiais metálicos, porém, atualmente, vem sendo também aplicado às rochas em áreas como a geotecnia e conservação de patrimônio (GÓMEZ-HERAS et al. 2020). De acordo com a literatura, a HL é correlacionável com algumas propriedades tecnológicas das rochas, sobretudo com a resistência à compressão uniaxial – RCU (SMART et al., 2023). Entretanto, no Brasil, ainda há poucos estudos acerca deste método. Castro (2024) estudou a dureza Leeb em materiais pétreos metamórficos, as pedras do patrimônio do Rio de Janeiro Gnaiss Facoidal e Leptinito, ressaltando as vantagens do método na avaliação do seu estado de degradação e observando relações entre os valores de HL e algumas propriedades dessas rochas. Todavia, torna-se necessário o aprofundamento nos estudos da dureza Leeb. Em virtude das vantagens desse método em relação a custo, velocidade e portabilidade, estabelecer correlações da HL com outras propriedades tecnológicas das rochas pode ser de grande utilidade tanto para os fornecedores quanto para os especificadores de rochas ornamentais e, especialmente, para os especialistas em conservação da pedra no patrimônio.

2. OBJETIVO

Estudar possíveis correlações entre propriedades tecnológicas de rochas ornamentais e dureza superficial Leeb.

3. METODOLOGIA

Foram utilizados 37 corpos de prova de 13 tipos de rochas ornamentais comerciais, oriundos do ensaio de dilatação linear térmica, e cedidos pelo Núcleo Regional do Espírito Santo. Os corpos de prova eram majoritariamente cilíndricos, de 3 cm de diâmetro e 10 cm de altura, com exceção de um granodiorito (prisma octogonal) e o mármore (prisma quadrangular), mas de tamanho semelhante aos cilindros (Figura 1). O NRES forneceu os resultados da caracterização tecnológica das amostras e, neste trabalho foram determinados a dureza superficial e a absorção de água por capilaridade.



Figura 1: Formatos dos corpos de prova: GRA41 (cilíndrico); GRA63 (prisma octogonal); MAR132 (prisma quadrangular).

3.1 Dureza Superficial Leeb

Neste método dinâmico, a relação entre a velocidade de rebote e a velocidade de impacto do ponteiro na rocha é usada para determinar a dureza, sendo o resultado expresso pelo valor dessa razão multiplicado por mil. O dispositivo utilizado para a medição da dureza Leeb, foi o equipamento Equotip 3, com sonda D, da marca Proceq (Figura 2). Foram aplicados 60 impactos em pontos distintos das amostras (40 no corpo, 10 na base e 10 no topo), para que o resultado fosse representativo.

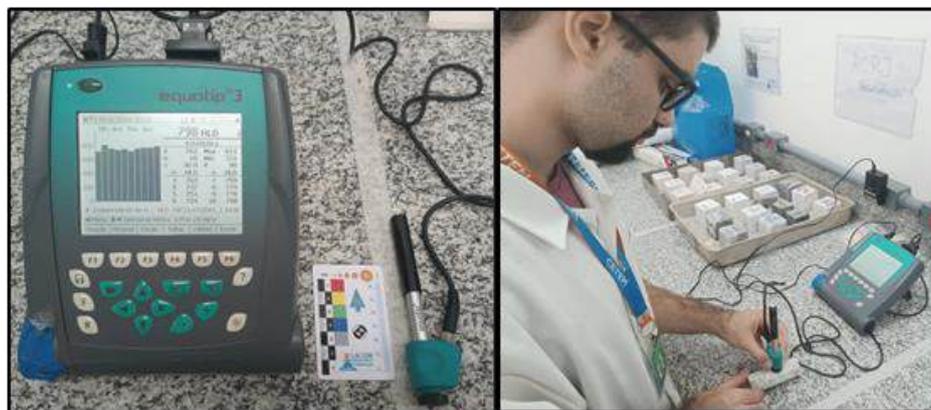


Figura 2: Equipamento Equotip (esquerda) e medição da dureza Leeb nas amostras.

3.2 Absorção de Água por Capilaridade

Adaptando a norma EN 125 (BSI, 1999), os corpos de prova foram secos em estufa a 70 °C durante 24 horas. Após a secagem, os corpos de prova foram posicionados com a base em contato com uma lâmina de água destilada de 3 mm (Figura 3), e a absorção por capilaridade foi determinada pelo aumento de peso dos corpos de prova em relação ao tempo. Durante o ensaio, os espécimes foram mantidos em recipiente fechado para evitar a evaporação.



Figura 3: Ensaio das medições de absorção de água por capilaridade.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra os dados de ensaios de caracterização tecnológica das amostras, fornecidos pelo NRES e os resultados das medições realizadas neste trabalho. Como já esperado, tendo em vista as conclusões de trabalhos prévios, os resultados obtidos da HLD (Dureza Leeb) neste estudo, mostraram-se altos, entre 700 e 800, visto que as amostras são, em sua maioria silicáticas (granitos e gnaisses). Os valores menores, obtidos para o calcário (CAL-67) e para o mármore (MAR-132) também são condizentes com os encontrados na literatura (GHORBANI et al., 2023).

Nas amostras avaliadas neste estudo, não foi possível obter nenhuma correlação da HLD com a RCU, como se esperava. No entanto, obteve-se uma boa correlação inversa ($r = 0,77$) com o desgaste abrasivo (Figura 4) que merece ser mais bem estudada, já que se trata de uma propriedade determinada em laboratório com equipamento específico, porém fundamental para a escolha das rochas a serem usadas em revestimentos de pisos. Quanto a outras propriedades, obtiveram-se correlações de muito fracas a fracas que melhoraram ao se eliminar do cálculo o mármore (MAR-132), com baixa porosidade, mas baixa resistência mecânica (RCU), sendo especialmente interessante a correlação negativa entre a dureza HLD e a porosidade (Figura 4) que passou de fraca ($r = -0,5$) a forte ($r = -0,85$). De igual forma, desconsiderando a amostra de monzogranito (GRA-41), apresentou um valor muito alto de absorção de água por capilaridade ($8,00 \text{ g/m}^2\sqrt{s}$) para esse tipo de material, obteve-se um coeficiente de correlação (negativa) entre a dureza e a absorção por capilaridade de $0,67$. Os resultados indicam que há possibilidade de utilizar a dureza Leeb como estimador não-destrutivo de algumas propriedades das rochas, devendo ainda se aprofundar neste estudo.

Tabela 1: Propriedades tecnológicas das amostras utilizadas.

Amostras	DTL (mm/ °C min (x 10^{-3})	Densida de gm/cm ³	Porosida de (%)	RCU (MPa)	DA (mm)	CA (g/m ² √s)	HLD
GRA-23 sienogranito	3,31	2.607 ± 45	0,74 ± 0,14	102 ± 29	1,24 ± 0,04	1,12	776 ± 25
GRA-29 monzogranito	6,48	2.636 ± 11	0,72 ± 0,18	72 ± 16	1,59 ± 0,74	0,38	810 ± 42
GRA-41 monzogranito	4,12	2.616 ± 8	0,79 ± 0,13	119 ± 15	—	8	726 ± 21
GRA-55 biotita granito	2,92	2.675 ± 23	0,86 ± 0,08	113 ± 5	1,45 ± 0,07	3,84	752 ± 53
GRA-63 biotita granito	3,7	2.618 ± 9	1,21 ± 0,24	96 ± 5	1,03 ± 0,37	1,91	744 ± 31
GRA-66 gnaisse	1,99	2.644 ± 8	0,87 ± 0,06	—	0,95 ± 0,16	1,57	798 ± 38
CAL-67 calcário	1,11	2.538 ± 66	5,45 ± 1,50	118 ± 19	2,25 ± 0,02	3,64	666 ± 53
GRA-72 granodiorito	4,43	2.763± 18	1,12 ± 0,65	126± 10	0,67 ± 0,07	0,73	748 ± 20
GRA-78 granito	5,17	2.820 ± 15	0,48 ± 0,05	—	1,43 ± 0,08	0,75	783 ± 28
GRA-80 granito	4,28	2.752 ± 14	0,37 ± 0,08	—	1,17 ± 0,13	0,55	807 ± 35
GRA-84 granito	3,25	2.710 ± 10	0,94 ± 0,06	85 ± 3	1,54 ± 0,07	1,33	729 ± 60
GRA-85 granito	—	2.681 ± 3	0,66 ± 0,07	—	1,82 ± 0,72	2,33	763 ± 17
MAR-132 mármore	5,2	2.757± 18	0,5 ± 0,05	57 ± 13	2,59 ± 0,32	0,32	623 ± 33

DTL - Dilatação Térmica Linear, RCU - Resistência à Compressão Uniaxial, DA - Desgaste por Abrasão (mm) (1.000 m), Densidade e Porosidade (NRES/CETEM). HLD - Dureza Leeb e CA – Coeficiente de absorção por capilaridade (este trabalho).

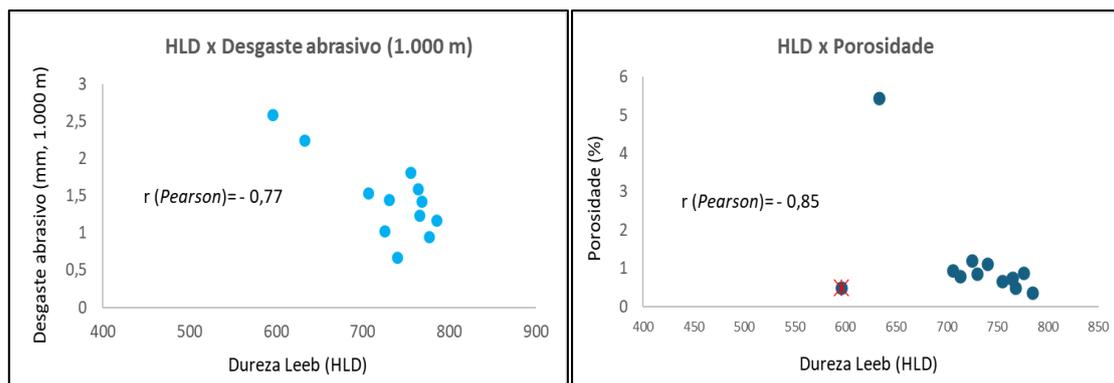


Figura 4: Correlação da HLD com o desgaste abrasivo (todas as amostras) e com a porosidade (excluindo o mármore, ponto vermelho).

5. CONCLUSÃO

Neste estudo, buscou-se correlacionar a dureza superficial Leeb (HL) de 13 tipos de rochas ornamentais com propriedades tecnológicas dessas rochas. Nas amostras avaliadas, obteve-se uma boa correlação com o desgaste abrasivo e indicação de existir correlação também com a porosidade e absorção por capilaridade. Contudo, é necessário o aprofundamento em futuros estudos com a utilização de outros tipos de rochas. Se confirmada a possibilidade de se utilizar este método não-destrutivo e *in situ* para estimar outras propriedades, seria de grande auxílio no sector das rochas ornamentais e da conservação do patrimônio.

6. AGRADECIMENTOS

À equipe do Laboratório de Conservação e Alterabilidade de Materiais de Construção (LACON) pela parceria e orientação neste estudo, ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela infraestrutura, à Millena Basílio, do Núcleo Regional do Espírito Santo pelas amostras e dados fornecidos e ao CNPq pela bolsa de iniciação tecnológica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOKI, H; MATSUKURA, Y. A New Technique for Non-Destructive Field Measurement of Rock-Surface Strength: An Application of the Equotip Hardness Tester to Weathering Studies. *Earth Surface Processes and Landforms* 32 (12), 2007. p. 1759-69.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 15012:2013. Rochas para revestimento – Terminologia. Rio de Janeiro.

ASTM A956-06 – Standard Test Method For Leeb Hardness Testing Of Steel Products

CASTRO, N.F. Pedras do patrimônio da cidade do Rio de Janeiro e métodos de diagnóstico para sua conservação. 283 f. Tese (Doutorado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

GHORBANI S.; HOSEINIE S. H.; GHASEMI E.; SHERIZADE. T. Adoption of ASTM A956-06 Leeb hardness testing standard to rock engineering applications. *Construction and Building Materials*, 364, 2023.

GÓMES-HERAS. M.; BENAVENTE. D.; PLA. C.; MARTINEZ-MARTINEZ. J.; FORT. R.; BROTONS, V. ultrasonic pulse velocity as a way of improving uniaxial compressive strength estimations from Leeb hardness measurements. *Construction and Building Materials*, 261, 2020.

ISO 16859 Metallic materials - Leeb hardness test - Part 1: Test method SIST EN 1925:1999 - **Natural stone test methods. Determination of water absorption coefficient by capillarity.**

SMART. K.J.; FERRILL. D.A.; MCKEIGHAN C.A.; CHESTER F.M. Estimating rock mechanical properties from micro rebound measurements. *Construction and Building Materials*, 312, 2023.

CONSTRUÇÃO SUSTENTÁVEL: RESVESTIMENTOS E PISOS PARA A INDÚSTRIA CIVIL À BASE DE PEAD E RESÍDUOS DE ROCHA ORNAMENTAL

SUSTAINABLE CONSTRUCTION: COATINGS AND FLOORING FOR THE CIVIL INDUSTRY BASED ON HDPE AND DIMENSIONAL STONE WASTE

Pedro Afonso de Moraes Paes

Aluno de Graduação em Engenharia de Materiais, 7º período, Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ-ZO
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: março de 2024 a agosto de 2024
pedromoraespaes@gmail.com

Roberto Carlos Ribeiro

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

Daniele Cruz Bastos

Coorientadora, Engenheira Química, D.Sc.
daniele.bastos@uerj.br

RESUMO

Este trabalho apresenta uma maneira alternativa de lidar com questões ambientais através da utilização de materiais de baixo impacto na construção. Foram desenvolvidas três formulações de PEAD com dois tipos diferentes de resíduos de rocha ornamental (Mármore Bege Bahia e Calcário Cariri), variando-se também o diâmetro da carga e o índice de fluidez do PEAD. Foram processados compósitos com 70/30% de polímero/carga, realizando-se ensaios de porosidade, densidade, dureza e impacto. Os revestimentos desenvolvidos apresentaram resultados satisfatórios de propriedades mecânicas quando comparados ao PEAD sem carga. A formulação A4, composta por PEAD, com MFI de 7 g/10min e diâmetros de BB $20 \mu\text{m} < D_2 < 44 \mu\text{m}$, apresentou melhores propriedades, sendo a mais indicada para a aplicação sugerida. O desenvolvimento de um produto acabado permitirá sua ampla aplicação em engenharia civil

Palavras-chave: mármore bege bahia, calcário do Rio Grande do Norte, resíduos de rochas ornamentais.

ABSTRACT

This work presents an alternative way of dealing with environmental issues through the use of low-impact materials in construction. Three HDPE formulations were developed with two different types of ornamental rock waste (Bahia Beige Marble and Cariri Limestone), also varying the diameter of the load and the fluidity index of the HDPE. Composites with 70/30% polymer/filler were processed, carrying out porosity, density, hardness and impact tests. The developed coatings showed satisfactory results in terms of mechanical properties when compared to unloaded HDPE. Formulation A4, composed of HDPE, with MFI of 7 g/10min and diameters of BB $20 \mu\text{m} < D_2 < 44 \mu\text{m}$, showed better properties, being the most suitable for the suggested application. The development of a finished product will allow its wide application in civil engineering

Keywords: bege bahia, limestone from Rio Grande do Norte, dimension stone waste.

1. INTRODUÇÃO

As primeiras construções foram desenvolvidas apenas para proteger a vida humana contra condições externas como chuva, vento ou animais, utilizando materiais efêmeros, incluindo galhos e peles de animais. Hoje em dia, os participantes da indústria da construção estão prestando atenção específica aos fatores ambientais para minimizar o impacto ambiental (BARROS et al., 2020; J-GARCIA et al., 2023).

Existem diferentes trabalhos de pesquisa focados no design de novos materiais de construção, com destaque especial para a nanotecnologia, a utilização de misturas minerais, assim como outros compostos como vidro, plástico, materiais biológicos, madeira e até algumas formulações que incluem argila e outras adições como cascas de café, buscando o aumento dos indicadores de sustentabilidade e confiabilidade, redução de custos e melhor desempenho nas características mecânicas e físicas (BAMIGBOYE et al., 2019; BARROS et al., 2020; J-GARCIA et al., 2023, JARAMILLO et al., 2023).

No trabalho desenvolvido por C-Michalak et al. (2022) investigou-se o efeito da substituição de uma parte da resina epóxi e agente de cura por pó de calcário residual. Um revestimento epóxi usado como revestimento de piso foram examinadas, com as seguintes propriedades sendo testadas: viscosidade, dureza, resistência à tração, resistência à flexão, resistência à tração e microestrutura do revestimento e substrato de concreto. Os resultados fornecem evidências promissoras para o uso de resíduos de pó de calcário como aditivo ao revestimento epóxi. O revestimento epóxi modificado apresentou por uma boa adesão ao substrato, e não possui dureza inferior. A redução da resistência à tração e à flexão não foi vista como um problema.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi a produção de compósitos de matriz polimérica utilizando diferentes resíduos de rocha ornamental para possível aplicação na indústria de construção civil.

3. METODOLOGIA

3.1 Origem dos Materiais

Neste trabalho foi utilizado polietileno de alta densidade - PEAD (Braskem) e resíduos oriundos do beneficiamento de rochas ornamentais (Mármore Bege Bahia – BB e Calcário Ornamental do Rio Grande do Norte - CRN), descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Nomenclatura das amostras de PEAD e resíduos de rochas (Bege Bahia – BB e calcário do Rio Grande do Norte – CRN extrusadas).

Sigla	Componentes da amostra	% m/m	PEAD MFI (g/10min)	Diâmetro das cargas (µm)
A1	PEAD/BB	70/30	25	D ₁ <20
A2	PEAD/CRN	70/30	25	D ₂ <20
A3	PEAD/BB	70/30	7	20<D ₁ <44
A4	PEAD/CRN	70/30	7	20<D ₂ <44
A5	PEAD/BB	70/30	25	20<D ₁ <44
A6	PEAD/CRN	70/30	25	20<D ₂ <44

3.2 Processamento

As amostras foram processadas em extrusora dupla-rosca (Teck Tril, modelo DCT 20-40), com zonas de temperaturas variando de 190 a 250 °C desde a alimentação até a saída da matriz e rotação de 30 rpm. Após a extrusão dos materiais, eles foram triturados e acondicionado em dessecador para posterior preparação dos corpos-de-prova para as caracterizações.

3.3 Caracterização dos corpos de prova

Foram realizados ensaios de dureza Shore, impacto Izod e avaliação em microscopia eletrônica de varredura (MEV) após o rompimento dos corpos de prova.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

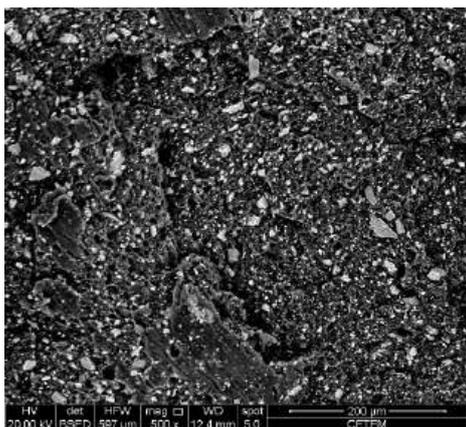
Os resultados do ensaio de dureza estão apresentados na Tabela 2 e confirmam uma boa homogeneidade da distribuição de cargas na matriz (CHAGAS et al., 2022). Comparando-se a dureza do PEAD virgem (MFI 18g/10min), que é de 50,6 Shore D (KOFFI et al., 2021), todos as formulações obtiveram valores maiores de dureza com a adição de carga inorgânica. O maior valor de dureza foi encontrado para a amostra A4 (PEAD, MFI: 7 g/10min/ CRN, 20 $\mu\text{m} < D_2 < 44 \mu\text{m}$).

Tabela 2: Resultado do ensaio de dureza das formulações extrusadas.

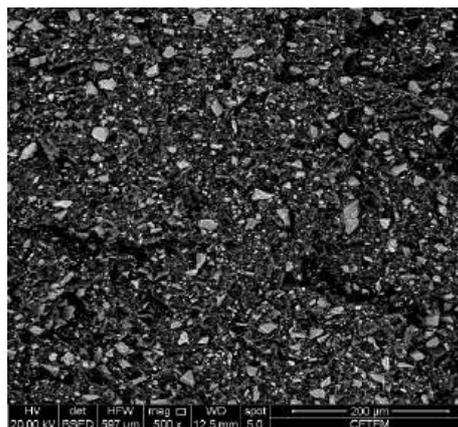
Amostra	Densidade g.cm^{-3}	Dureza (Shore D)	Impacto Izod (KJ/m^2)
A1	1,068±0,047	57,40±1,14	2,615±0,328
A2	1,143±0,022	59,00±1,00	2,640±0,140
A3	1,145±0,022	59,00±1,00	3,025±0,259
A4	1,104±0,018	59,80±0,45	3,625±0,087
A5	1,035±0,026	57,80±0,84	2,975±0,145
A6	1,175±0,009	58,60±0,55	2,840±0,398

Os resultados microscopia eletrônica de varredura após o rompimento dos corpos de prova encontram-se nas Figuras 1 A1-A6. Na propriedade de impacto, o efeito do diâmetro foi mais evidenciado. A amostra A4, composta por PEAD, com MFI de 7 g/10min e diâmetros de BB 20 $\mu\text{m} < D_2 < 44 \mu\text{m}$, apresentou maior resistência ao impacto.

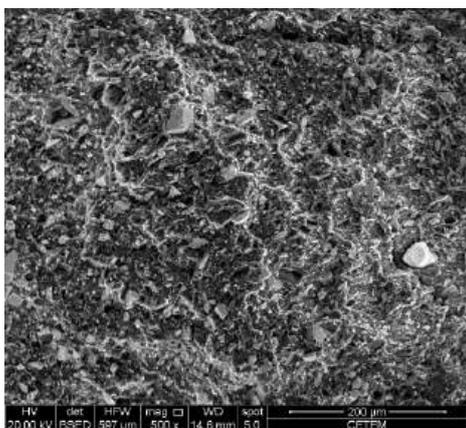
As imagens de microscopia eletrônica corroboram os demais resultados mostrando uma boa aderência das partículas inorgânicas à matriz de PEAD.



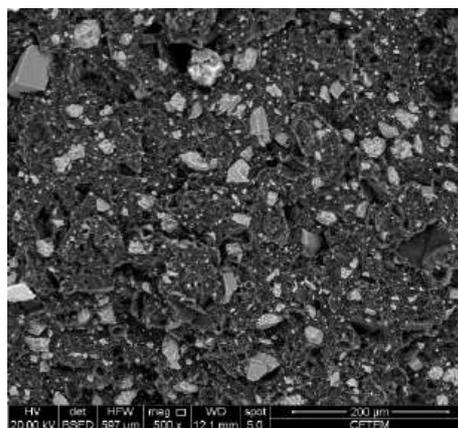
A1



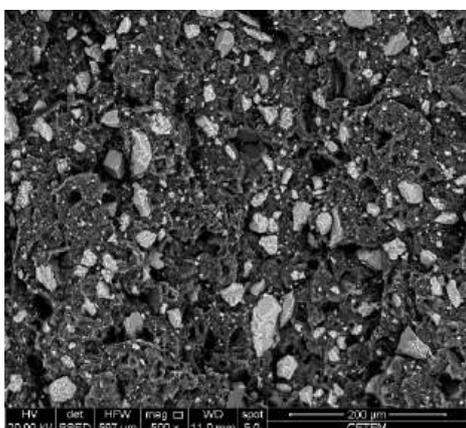
A2



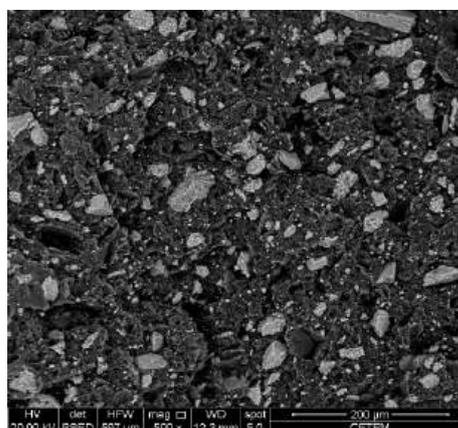
A3



A4



A5



A6

Figura 1: MEV das formulações.

5. CONCLUSÃO

Os revestimentos desenvolvidos apresentaram resultados satisfatórios de propriedades mecânicas quando comparados ao PEAD sem carga. A formulação A4, composta por PEAD, com MFI de 7 g/10min e diâmetros de BB $20 \mu\text{m} < D_2 < 44 \mu\text{m}$, apresentou melhores propriedades, sendo a mais indicada para a aplicação sugerida. O desenvolvimento de um produto acabado permitirá sua ampla aplicação em engenharia civil.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e à Faperj pelo auxílio financeiro.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BAMIGBOYE, G., DAVIES, I., NWANKO, C., MICHAELS, T., ADEYEMI, G., OZUOR, O. Innovation in Construction Materials-A Review, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, vol. 640, p.012070, 2019.

CHAGAS G.N., BARROS, M.M., LEÃO, A.G., TAPANES, N.L.C.O., RIBEIRO, R.C.C., BASTOS, D.C. A hybrid green composite for automotive industry. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 32(2), e2022017, 2022.

EZZAHRAE M.F., NACER A., LATIFA E., ABDELLAH Z., MOHAMED I., MUSTAPHA J. Thermal and mechanical properties of a high-density polyethylene (HDPE) composite reinforced with wood flour. *Materials Today: Proceedings*, vol. 72, p. 3602-3608, 2023.

JARAMILLO, H.Y., VERA-MORA, M.L., GOMEZ-CAMPERO, J.A. Creation of handmade bricks with coffee husks and clay, implementing the compressed earth block method. a sustainable alternative for rural communities. *Journal of Positive Psychology & Wellbeing*, vol. 7(1), p.853-861, 2023.

JIMENEZ-GARCÍA, E.J., ARELLANO-VAZQUEZ, D.A., TITOTTO, S., VILCHIS-NESTOR, A.R., MAYORGA, M., ROMERO-SALAZAR, L., ARTEAGA-ARCOS, J.C. A low environmental impact admixture for the elaboration of unfired clay building bricks. *Construction and Building Materials*, vol. 407(1), p.133470, 2023.

BARROS, M.M., de OLIVEIRA, M.F.L., RIBEIRO, R.C.C., BASTOS, D.C., OLIVEIRA, M.G. Ecological bricks from dimension stone waste and polyester resin. *Construction and Building Materials*, vol. 232, p.117252, 2020.

KOFFI A., KOFFI D., TOUBAL L. Mechanical properties and drop-weight impact performance of injection-molded HDPE/birch fiber composites. *Polymer Testing*, vol. 93, p. 106956, 2021.

C-MICHALAK, A., CZARNECKI, S., SADOWSKI, L., KR'OLICKA A. Recycling of waste limestone powders for the cleaner production of epoxy coatings: Fundamental understanding of the mechanical and microstructural Properties. *Journal of Cleaner Production*, vol. 372, p. 133828, 2022.

SANTOS R.S., DA SILVEIRA P.H.P.M., BASTOS B.C., DA CONCEIÇÃO M.N., RIBERO R.C.C., BASTOS D.C. Development of Environmentally Ecofriendly Composites Based on Polypropylene/Bahia Beige Waste: Effect of Reinforcement Content on Physical, Mechanical, Chemical, and Microstructural Properties. *Recent Progress in Materials*, vol. 5 (3), p. 1-17, 2023

CARACTERIZAÇÃO DE CASSITERITA PELA CORRELAÇÃO ENTRE OS TEORES DE Sn, Fe, Mn, Nb E Ta E ESPECTROSCOPIA RAMAN

CHARACTERIZATION OF CASSITERITE BY THE CORRELATION BETWEEN THE CONTENTS OF Sn, Fe, Mn, Nb AND Ta AND RAMAN SPECTROSCOPY

Pedro Changuir Sarapeck Silva Pinto

Aluno de Graduação da Geologia 5º período, UFRJ

Período PIBIC: Setembro de 2023 a Julho de 2024

changuir.pessoal@gmail.com

Reiner Neumann

Orientador, geólogo, D.Sc.

rneumann@cetem.gov.br

Felipe Emerson André Alves

Coorientador, geólogo, D.Sc.

felipeemersonaalves@gmail.com

RESUMO

O objetivo do trabalho é investigar a substituição de Sn por Fe, Mn, Nb e Ta na estrutura da cassiterita (SnO_2) e desenvolver um método analítico expedito por espectroscopia Raman, que viabilize a caracterização dessa variação composicional. Para este fim, foram integrados dados analíticos de espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura com microanálise química por dispersão de energia (MEV/EDS) e espectrometria de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDS). As distribuições dos teores dos elementos investigados em 1834 análises foram observadas graficamente em histogramas, que mostram que as composições mais comuns de cassiterita são marcadas por uma ampla variação nos teores de Sn (7.0-8.0 apfu), Ta (0-0.6), Fe (0-0.5), Mn (0-0.1) e Nb (0-0.4). Considerando a ampla variação composicional encontrada, a relação entre as bandas de deslocamento Raman comuns a essa estrutura e sua variação composicional foram investigadas. Uma relação linear positiva entre a intensidade relativa das bandas Eg ($\sim 441 \text{ cm}^{-1}$) e An ($\sim 830 \text{ cm}^{-1}$) e os somatórios dos teores de Fe, Nb e Ta em cassiterita ($R^2 = 0.73$) podem viabilizar a caracterização da variação da composição química deste mineral por espectroscopia Raman.

Palavras-chave: cassiterita, química mineral, espectroscopia Raman, nióbio, estanho, tântalo.

ABSTRACT

The work focuses on the substitution of Sn for Fe, Mn, Nb and Ta in the structure of cassiterite (SnO_2) and on the development of an analytical method that can enable the characterization of this compositional variation by Raman spectroscopy. Analytical data from cassiterite samples from different localities obtained by scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDS), wavelength-dispersive X-ray spectroscopy (WDS), and by Raman spectroscopy were used. The distributions of the contents of elements investigated in 1834 point analyses were observed graphically in histograms, which show that the most common compositions of cassiterite are marked by a wide variation in the contents of Sn (7.0-8.0 apfu), Ta (0-0.6), Fe (0-0.5), Mn (0-0.1) and Nb (0-0.4). Considering the wide compositional variation observed, the relation between the Raman shift bands common to this structure and its compositional variation was investigated. A positive linear relationship was observed between the relative intensity of the bands Eg ($\sim 441 \text{ cm}^{-1}$) and An ($\sim 830 \text{ cm}^{-1}$) and the sums of Fe, Nb and Ta contents in cassiterite ($R^2 = 0.73$). These correlations may enable the characterization of the variation in the chemical composition of this mineral using Raman spectroscopy.

Keywords: cassiterite, mineral chemistry, Raman spectroscopy, niobium, tin, tantalum.

1. INTRODUÇÃO

A demanda por metais críticos, como Li, Co, Ni, Nb, Sn, Ta e elementos terras raras tem aumentado exponencialmente, uma vez que esses elementos têm bastante utilidade nas indústrias de alta tecnologia e de energias renováveis (JOWITT 2015). Dentre os 108 minerais essencialmente compostos por Sn (IMA 2024), cassiterita é o mais comum, sendo comumente produzida a partir de minérios pegmatíticos, que podem combinar a presença de cassiterita com minerais carreadores de Nb e Ta, como aqueles do subgrupo da columbita e do supergrupo do pirocloro (ALVES et al. 2021). Além da sua comum associação com esses minerais, a cassiterita também pode acomodar Nb e Ta em sua própria estrutura através dos seguintes mecanismos de substituição $\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow (\text{Ta}, \text{Nb})^{4+}$ e $3 \text{Sn}^{4+} \leftrightarrow 2 (\text{Ta}, \text{Nb})^{5+} + (\text{Fe}, \text{Mn})^{2+}$ (MOLLER et al. 1998). Considerando que a maior parte das aplicações industriais desses metais requer concentrados de alta pureza, a investigação da extensão da substituição de Sn por Fe, Mn, Nb e Ta em cassiterita, bem como o desenvolvimento de métodos analíticos para sua caracterização tornam-se relevantes para o setor mineral.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo investigar os limites de substituição do Sn por Fe, Mn, Nb e Ta na estrutura da cassiterita e buscar correlações entre bandas do espectro Raman e dados composicionais, com o intuito de viabilizar a caracterização dessa variação composicional por espectroscopia Raman.

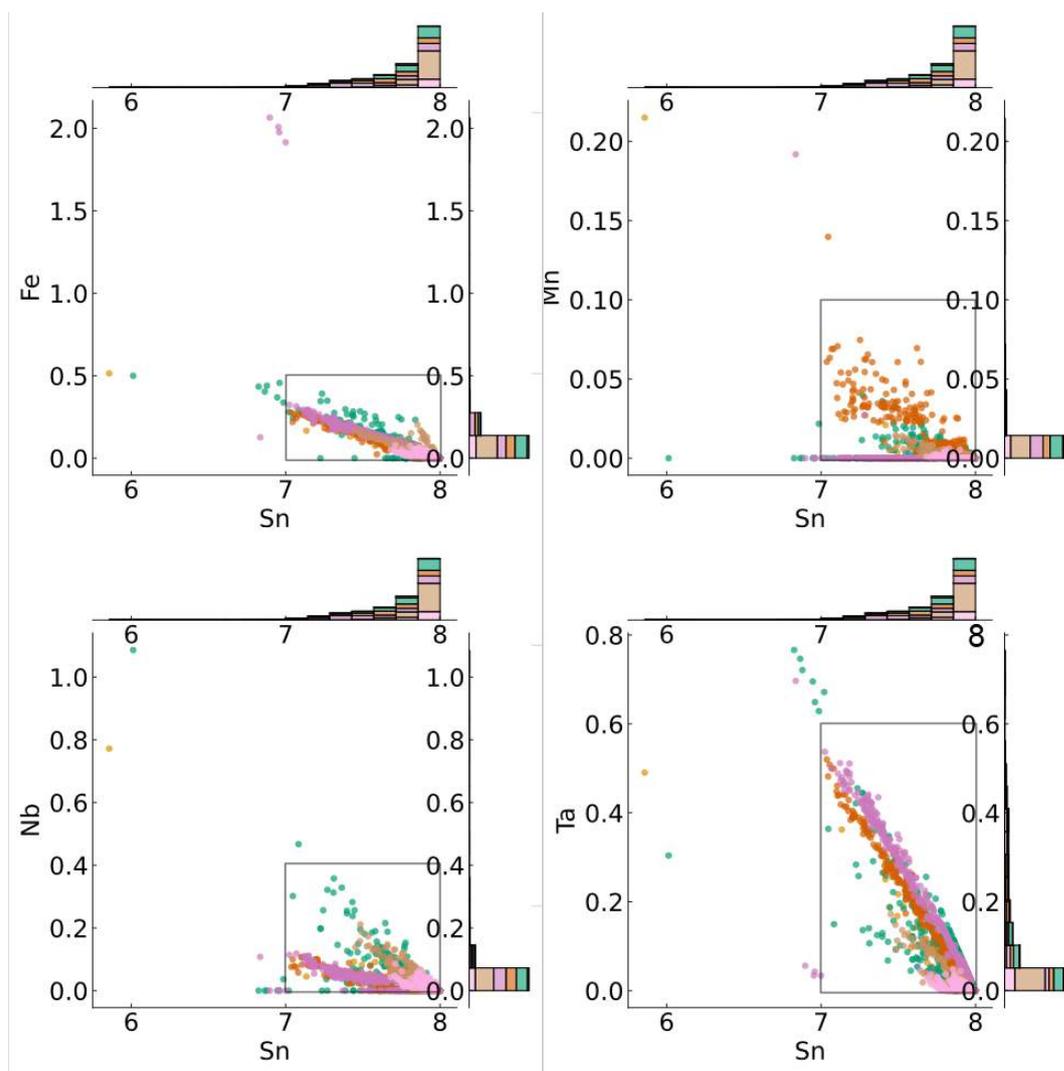
3. METODOLOGIA

Dados composicionais pontuais de análises por MEV/EDS e WDS de cassiterita provenientes de amostras da República Democrática do Congo (Goldmann 2016) e da Província Pegmatítica de São João del Rei, Minas Gerais, Brasil (FAULSTICH, 2016; CIDADE, 2019; ÁVILA et al. 2021) foram compilados em um banco de dados, que foi analisado para a definição dos limites composicionais que descrevem as composições mais comuns para cassiterita. Os pontos fora desses limites provenientes dos pegmatitos Urubu e Corpo A e C da mina da Volta Grande e entorno, na região da Província Pegmatítica de São João del Rei, foram analisados por MEV/EDS. Para essas análises, foi utilizado um MEV modelo Sigma 300VP da Zeiss equipado com detector de elétrons retroespalhados e acoplado a um espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) Quantax da Bruker Nano Analytics com dois detectores Bruker Xflash 6|60. As análises pontuais foram realizadas com tensão de aceleração de elétrons 15 kV, abertura de 30 μm e com 30 segundos de live time. Alguns pontos referentes aos dados composicionais medidos por EDS foram analisados por Espectroscopia Raman, com uma microsonda Raman LabRAM 800 HR da Horiba Jobin Yvon equipada com detector CCD refrigerado eletronicamente acoplada a um microscópio óptico Olympus BX41. O laser de comprimento de onda 632,8 nm foi utilizado e os espectros foram adquiridos no intervalo entre 100 e 900 cm^{-1} , com grating de 1800, objetiva de 100x LWD e abertura de 100 μm . O intervalo analisado foi dividido em 3 sub-intervalos que foram medidos durante 8 segundos duas vezes.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos gráficos Sn vs Fe, Mn, Nb e Ta, foram estabelecidos limites para a presença desses elementos na estrutura da cassiterita: Sn: 7.0-8.0; Ta: 0-0.6; Fe: 0-0.5; Mn: 0-0.1; Nb: 0-0.4 (os valores estão representados em átomos por fórmula unitária - apfu, normalizados para 16 átomos de oxigênio). Dentro desses limites, a composição $(\text{Sn}_{7,2520}\text{Ta}_{0,3817}\text{Nb}_{0,0490}\text{Fe}_{0,1812}\text{Mn}_{0,0746})\text{O}_{16}$ representa o ponto com maior teor de Mn, a composição $(\text{Sn}_{7,2355}\text{Ta}_{0,4551}\text{Fe}_{0,3911})\text{O}_{16}$ representa o ponto com maior teor de Fe, a composição $(\text{Sn}_{7,0679}\text{Ta}_{0,4996}\text{Nb}_{0,0744}\text{Fe}_{0,2416}\text{Mn}_{0,0689})\text{O}_{16}$ representa o ponto com maior teor de Nb e a composição $(\text{Sn}_{7,1840}\text{Ta}_{0,5107}\text{Nb}_{0,0545}\text{Fe}_{0,2187})\text{O}_{16}$ representa o ponto com maior teor de Ta. É possível observar uma relação inversa linear entre o Sn e cada um dos elementos substituintes (Figura 1). A criação dos limites permitiu que fossem destacados os pontos mais destoantes nos gráficos, que foram reanalisados por MEV/EDS. Observou-se que alguns desses pontos

representam composições excepcionais de cassiterita, enquanto outros correspondem a inclusões de minerais do subgrupo da columbita ou erros analíticos, que foram corrigidos com as novas análises.



● Este estudo
 ● Pereira *et al.* (2021)
 ● Cidade (2019)
 ● Faulstich (2016)
 ● Alves e Neumann (2017)
 ● Goldman (2016)
 ● Menezes *et al.* (2020)

Figura 1: Histogramas mostrando as distribuições nos teores de Sn, Fe, Mn, Nb e Ta para o banco de dados composicionais estudados. Os limites para os teores mais comuns desses elementos em cassiterita estão delimitados pelo retângulo com linha preta.

Diversas relações entre as bandas de deslocamento Raman e a geoquímica dos pontos de cassiterita foram encontradas, sendo que as melhores correlações envolvem as bandas Eg ($\sim 441 \text{ cm}^{-1}$) e An ($\sim 830 \text{ cm}^{-1}$) (Figura 2). Foi observada uma correlação positiva entre as intensidades relativas dessas duas bandas (Figura 3A), que também apresentam uma correlação positiva com os teores de Fe, Nb e Ta (Figura 3B,C) e uma correlação negativa com os teores de Sn. Relações semelhantes podem ser observadas para outros atributos que descrevem as bandas, como a área sob a linha que as descrevem e a largura à meia altura, porém com valores de R^2 menores. A largura à meia altura da banda A_{1g} também apresentou uma correlação positiva com os teores de Fe, Nb e Ta (Figura 3D).

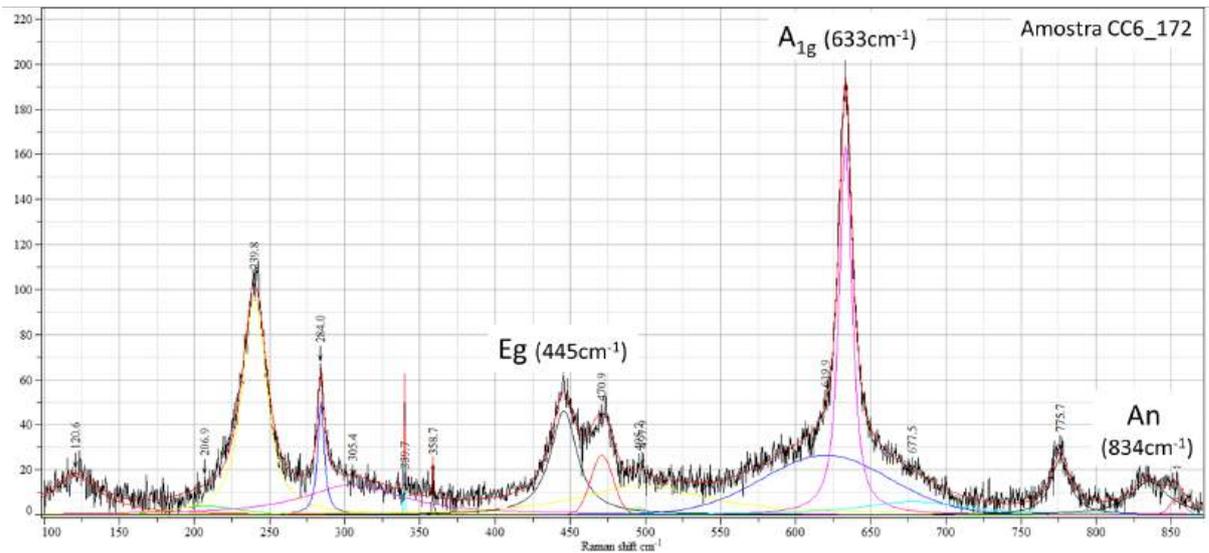


Figura 2: Típico espectro Raman de cassiterita. As curvas coloridas representam as bandas de deslocamento Raman deconvoluídas a partir do encaixe de curvas com funções Pseudo-Voigt após subtração do background pelo encaixe de uma linha de base com função polinomial. Intensidade em unidades arbitrárias.

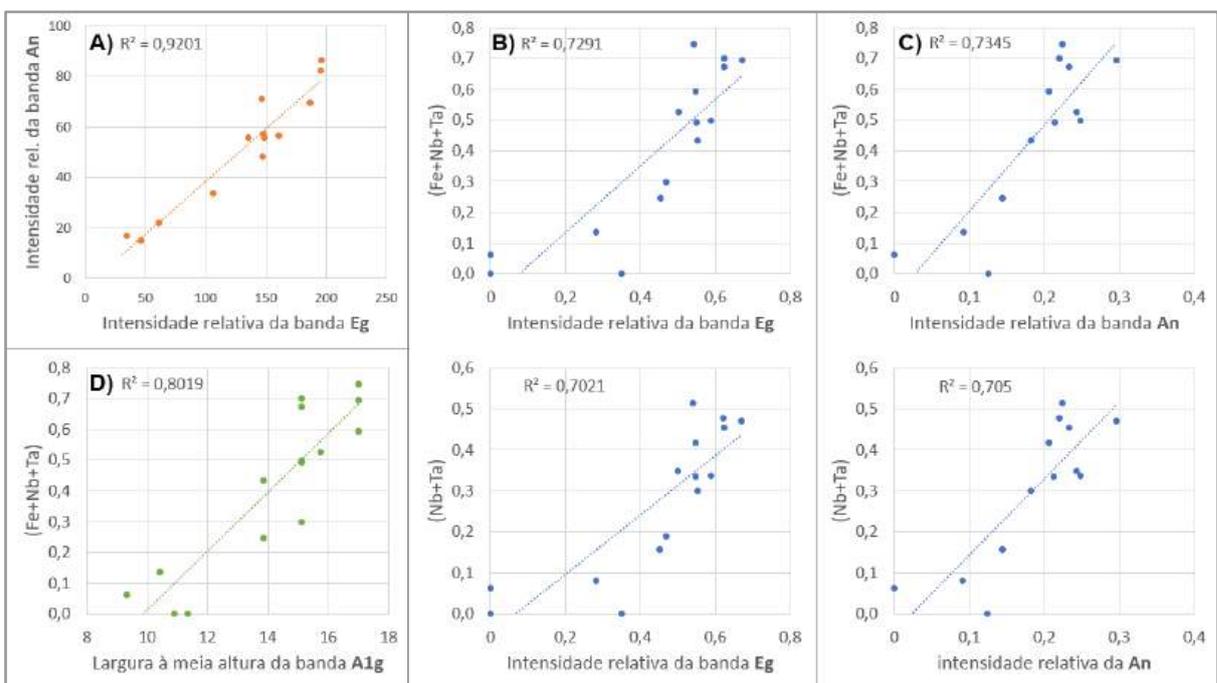


Figura 3: A) Correlação entre as intensidades relativas das bandas Eg (445-450 cm^{-1}) e An (831-838 cm^{-1}). B) Relação entre o somatório dos teores de Fe, Nb e Ta e Nb e Ta com as intensidades relativas da banda Eg. C) Relação dos somatórios dos teores de Fe, Nb e Ta e Nb e Ta com as intensidades relativas da banda An. D) Relação entre os valores de largura à meia altura da banda A_{1g} e o somatório dos teores de Fe, Nb e Ta. Os teores de elementos estão expressos em apfu normalizados para 16 oxigênios. As intensidades relativas foram calculadas a partir da divisão da intensidade medida para cada banda pela intensidade da banda A_{1g} ($\sim 632 \text{ cm}^{-1}$), que foi utilizada como um fator de normalização.

5. CONCLUSÃO

Este estudo investigou os limites da substituição de Sn (7.0-8.0) por Fe (0-0.5), Mn (0-0.1), Nb (0-0.4) e Ta (0-0.6) na estrutura da cassiterita a partir da compilação de 1834 análises pontuais, delimitando os teores mais comuns desses elementos na estrutura do mineral. Foram estabelecidas correlações entre os teores desses elementos e as características de bandas de seus respectivos espectros Raman. A correlação observada entre as bandas Raman Eg (441 cm^{-1}) e An (830 cm^{-1}) com dados composicionais sugere que essas bandas estão relacionadas entre si e condicionadas à presença de Fe, Nb e Ta na estrutura da cassiterita. Esses resultados demonstram o potencial da espectroscopia Raman para o desenvolvimento de métodos de caracterização química indireta de cassiterita.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, aos meus orientadores Felipe Emerson André Alves e Reiner Neumann pela mentoria e ao CETEM pelo suporte do projeto.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÁVILA, C.A. et al. Caracterização Química e Mineralógica de Cassiterita e de Columbita-(Fe) Associadas ao Granito São Miguel, Região de Biguaçu, Estado de Santa Catarina, Brasil. Anuario Instituto de Geociencias, vol. 44, 2021.

ALVES, F.E.A. et al. Mineralogical auditing of the Volta Grande Mine (SE Brazil) Sn-Ta-Nb-Li processing plant, aiming at REE recovery as by-products. Applied Earth science, vol. 130, n. 4, p. 198-208, 2021.

ALVES, F.E.A.; NEUMANN, R. Caracterização de minerais carreadores de elementos terras raras presentes nos pegmatitos da mina da Volta Grande, 2017.

CIDADE, T.P. Mineralogia e idade dos pegmatitos intrusivos no Ortognaisse Resende Costa, Província Pegmatítica de São João del Rei, Minas Gerais. [s.l.] UFRJ, 2019.

FAULSTICH, F.R.L. Estudo de minerais pesados dos pegmatitos da Província Pegmatítica de São João del Rei, Minas Gerais. [s.l.] UFRJ, 2016.

Goldmann, S. (2016). Characterisation of Cassiterite and Wolframite Ores for an Analytical Fingerprint: Focus on Trace Element Analysis by LA-ICP-MS. Leibniz Universität Hannover.

JOWITT, S.M. Mineral Economics and Critical Metals: introduction to a multi-part thematic issue. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section B, vol. 124, n. 4, p. 205-206, 2015.

MENEZES DA SILVA, V.H.R. et al. Oxycalcimicrolite, $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Ta},\text{Nb},\text{Ti})_2\text{O}_6(\text{O},\text{F})$, a new member of the microlite group (pyrochlore supergroup) from the Paleoproterozoic São João del Rei Pegmatite Province, Minas Gerais state, Brazil. Mineralogical magazine, vol. 84, n. 6, p. 854-858, 2020.

MÖLLER, P. et al. Substitution of tin in cassiterite by tantalum, niobium, tungsten, iron and manganese. Geochimica et cosmochimica acta, vol. 52, n. 6, p. 1497-1503, 1988.

ANÁLISE DA EFICÁCIA DE ÁCIDOS E MÉTODOS DE TRATAMENTO NA REMOÇÃO DA OXIDAÇÃO EM QUARTZITO ORNAMENTAL

ANALYSIS OF THE EFFICACY OF ACIDS AND TREATMENT METHODS IN THE REMOVAL OF OXIDATION IN ORNAMENTAL QUARTZITE

Rafael da Silva Rodrigues

Aluno da Graduação de Engenharia de Minas 9º período
Instituto Federal do Espírito Santo
Período PIBITI/CETEM: Setembro de 2023 a agosto de 2024
rrengminas@gmail.com

Leonardo Luiz Lyrio da Silveira

Orientador, Geólogo, D.Sc.
leolysil@cetem.gov.br

Millena Basilio da Silva

Coorientadora, Técnica.
mbasilio@cetem.gov.br

RESUMO

Os quartzitos, responsáveis por 55,06% das exportações brasileiras de rochas ornamentais no primeiro quadrimestre de 2024, são valorizados no mercado internacional por seu alto valor agregado. Originados da recristalização metamórfica que reduz a porosidade, essas rochas são conhecidas pela ampla gama de cores e padrões cromáticos proporcionados por minerais acessórios. Este estudo teve como objetivo identificar quais produtos e métodos de tratamento ácidos são mais eficazes para remover patologias, como manchas de oxidação e halos oleosos, em um quartzito com acabamento bruto e levigado. Corpos de prova desse quartzito de cor clara foram preparados a partir de um bloco selecionado. Trinta e duas combinações de ácidos foram testadas utilizando métodos de aplicação por rolinho e por imersão em tanque, fornecidos por cinco empresas distintas. Os resultados mostraram eficácia completa na remoção das patologias, com destaque para a imersão em tanque, que conclui o tratamento em 48 horas, em comparação com os 13-20 dias do método do rolinho. Apesar do custo superior, a imersão ofereceu resultados estéticos superiores. Recomenda-se a neutralização pós-tratamento ácido e análises mineralógicas para otimização dos ácidos utilizados.

Palavras-chave: quartzito, tratamento ácido, patologias de rochas ornamentais.

ABSTRACT

Quartzites, accounting for 55.06% of Brazilian ornamental stones exports in the first quarter of 2024, are highly valued in the international market for their high added value. Originating from metamorphic recrystallization that reduces porosity, these rocks are renowned for a wide range of colors and chromatic patterns provided by accessory minerals. This study aimed to identify the most effective products and methods of acid treatment for removing pathologies such as oxidation stains and oily halos on both rough and polished quartzite surfaces. Test specimens of light-colored quartzite were prepared from a selected block. Thirty-two acid combinations were tested using application methods involving roller and tank immersion provided by five different companies. The results demonstrated complete efficacy in pathology removal, notably with tank immersion completing treatment within 48 hours, compared to 13-20 days with roller methods. Despite higher costs, immersion yielded superior aesthetic results. Post-acid treatment neutralization and mineralogical analyses are recommended for acid optimization.

Keywords: quartzite, acid treatment, ornamental stones pathologies.

1. INTRODUÇÃO

O mercado brasileiro de rochas ornamentais atingiu um novo marco em 2024, no primeiro quadrimestre do ano, o setor registrou exportações de U\$ 387,9 milhões, com crescente demanda para os quartzitos, que representaram 55,06% de tudo o que foi exportado pelo Brasil (CENTROROCHAS, 2024). A região Sudeste corresponde por 93% dos negócios do País, com o Estado do Espírito Santo sendo responsável por 83,66% das exportações.

O quartzito é uma rocha ornamental natural usada para revestimento, predominantemente composta por quartzo que se forma pelo processo de metamorfismo de um arenito quartzoso, durante o qual a dissolução e a redeposição de sílica resultam em uma estrutura compacta composta por grãos de quartzo firmemente comprimidos. Contudo, ocasionalmente podem apresentar minerais acessórios provenientes do protólito, ou incorporados durante o processo metamórfico. Segundo Mello et al (2011) os minerais acessórios comumente encontrados nas rochas silicosas são: Micas, zircão, magnetita/ilmenita e hidróxidos de ferro e de manganês. Esses minerais acessórios influenciam diretamente nas características estéticas dos quartzitos, especialmente no padrão cromático.

No entanto, alguns desses minerais acessórios podem oxidar ao longo do tempo, especialmente quando expostos à umidade e outros agentes intempéricos, causando o surgimento de manchas e mudanças de cor. Neste trabalho, as patologias foram definidas como oxidação, caracterizada por manchas de cor amarelada com aspecto ferruginoso, e halo oleoso, que são manchas com aparência úmida. As duas patologias incidem em torno do mesmo mineral e possuem a mesma forma. Esse processo de oxidação acarreta na diminuição do valor comercial do quartzito, uma vez que a manifestação da patologia compromete sua estética natural e uniforme.

Diante disso, a indústria química de tratamentos para rochas ornamentais oferece ao mercado diversos insumos e linhas de tratamentos com ácidos em várias formulações. Este procedimento, conhecido como tratamento de superfície, é geralmente realizado antes da etapa de polimento, sendo aplicado em chapas no acabamento bruto ou levigado.

Na prática, uma mistura de agentes químicos, como ácidos específicos é usada para reagir com os óxidos metálicos, dissolvê-los ou transformá-los em compostos mais facilmente removíveis. Este processo pode incluir a aplicação de substâncias químicas de maneira manual ou automatizada, seguidas de uma lavagem abrangente para eliminar todos os resíduos químicos. A remoção eficaz da oxidação garante que o quartzito mantenha sua aparência natural. De modo geral, as empresas fabricantes seguem etapas similares: inicialmente, aplicam um produto "detergente", seguido por um produto "orgânico" e, finalmente, os ácidos. A diluição e a quantidade dos produtos variam conforme a marca, assim como o tempo de exposição. A secagem pode ocorrer naturalmente ou com controle de umidade, e os corpos de prova podem estar na posição horizontal ou vertical durante o processo.

A rocha utilizada nesta pesquisa é um quartzito de coloração clara, variando entre branco e acinzentado, com textura homogênea e poucas fraturas, a empresa destinou um bloco que apresentava visualmente problemas de oxidação e halo oleoso. Esse bloco foi desdobrado em chapas utilizando um tear de fio diamantado e as chapas que evidenciaram essas patologias foram escolhidas para o desenvolvimento deste estudo.

2. OBJETIVO

O objetivo do trabalho foi identificar qual(is) produto(s) e método(s) de tratamento, oferecidos atualmente ao mercado são capazes de dirimir as patologias presentes no quartzito, as quais apresentam-se em forma de manchas que remetem a oxidações e halos gordurosos, nos diferentes tipos de acabamento do material, sendo eles bruto e levigado.

3. METODOLOGIA

3.1. Material Utilizado

3.1.1 Material rochoso - quartzito

As chapas escolhidas passaram por uma etapa de levigamento até o grão #180 *mesh* para obter amostras com acabamento levigado, enquanto outro conjunto foi mantido com sua superfície bruta, visando amostras no acabamento bruto. Em seguida, as chapas foram cortadas em corpos de prova com dimensões de 20 x 20 x 3 cm.

Os corpos de prova foram inspecionados visualmente e classificados com base nas patologias identificadas nos acabamentos. Da amostragem total de 500 corpos de prova, no acabamento levigado, 117 apresentavam oxidação e 42 halos oleosos. No acabamento bruto, 112 mostraram oxidação e 45 evidenciaram halos oleosos. Dos corpos de prova recebidos, 112 não apresentaram patologias significativas. Corpos de prova danificados foram excluídos da contagem.

3.1.2 Tratamento de superfície – ácidos

As cinco empresas fornecedoras de produtos químicos tiveram a liberdade de definir quais linhas de tratamento de superfície que testariam para remoção das patologias do quartzito e sendo os responsáveis por fornecer todos os produtos para o desenvolvimento da pesquisa. No total, foram testadas 32 combinações de tratamento de superfície, determinadas por linhas de tratamento, que possuem variedade de ácidos, dosagem, quantidades de produtos e etapas de processo.

A linha de tratamento da Empresa 1 inclui quatro etapas: limpeza inicial com "detergente", aplicação de ácido orgânico, ácido removedor, repetição da limpeza com "detergente", seguida de tempo de cura. A Empresa 2 adota seis fases: aplicação de removedor, limpeza em água corrente, aplicação de removedor orgânico com catalisador, nova lavagem, imersão em solução de tamponamento e secagem. O processo da Empresa 3 tem três etapas: aferição da umidade, aplicação do produto orgânico; após atingir a umidade necessária, aplicam-se três ácidos diferentes e um produto de proteção superficial. A Empresa 4 segue cinco etapas: aplicação de produto orgânico após aferição da umidade, lavagem, aplicação de três ácidos, secagem e nova lavagem, seguida de tempo de cura. A Empresa 5 não detalhou seu processo de tratamento por imersão.

3.2. Métodos

O método de imersão, um conjunto de chapas é imerso em um tanque que contém uma solução ácida. Todas as diretrizes são de acordo com o fabricante do tanque que também é o fornecedor do serviço, este método possui segredos industriais, no que se refere ao mecanismo de funcionamento do tanque, os processos que o conjunto de chapas sofre dentro do tanque e os ácidos utilizados. Este método realizou o tratamento em 48 horas. Os corpos de prova foram entregues a empresa 5, responsável por esse método.

O método do rolinho recebe esse nome porque, na indústria, uma quantidade adequada de produto, conforme as orientações do fabricante quanto à dosagem e concentração é colocada sobre a área da chapa. Um rolo de pintura de espuma é utilizado para espalhar o produto de forma uniforme, com movimentos da esquerda para a direita e de cima para baixo, aplicando-o na frente e no verso da chapa. O método do rolinho foi replicado no laboratório, seguindo integralmente as orientações técnicas dos quatro fabricantes envolvidos na pesquisa, e teve duração variável entre 13 a 20 dias, dependendo do modo de aplicação e das fases de tratamento de cada empresa.

Esses métodos foram essenciais para avaliar a eficácia dos tratamentos ácidos nas amostras de quartzito, conforme ilustrado na Figura 1.



Figura 1: Fluxograma que ilustra o processo de beneficiamento das rochas ornamentais com tratamento de superfície.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os tratamentos realizados no quartzito indicam uma eficácia geral dos tratamentos de superfície e dos métodos testados. Esses tratamentos foram bem-sucedidos na remoção das patologias de oxidação e halo oleoso em todos os corpos de prova, tanto no acabamento bruto quanto no levigado. Após uma avaliação visual dos corpos de prova tratados, realizada em conjunto com o produtor desse quartzito, observou-se que alguns corpos de prova apresentaram um aspecto úmido nas áreas onde as patologias foram removidas. Além disso, alguns corpos de prova ficaram mais acinzentados, com aparência de resquícios de produtos, enquanto outros adquiriram um aspecto mais claro após o tratamento. A empresa que optou por testar apenas o ácido orgânico isoladamente no método do rolinho não obteve sucesso na remoção das patologias.

O método de tratamento por imersão em tanque, removeu as patologias do quartzito em 48 horas, em contrapartida, o método do rolinho levou de 13 a 20 dias corridos. As duas empresas que utilizam a técnica de aferir a umidade para a secagem do material destacaram-se, conseguindo tratar o material em menos tempo comparado às outras que adotam tempo de secagem.

5. CONCLUSÃO

Embora todas as empresas tenham demonstrado eficácia na remoção das patologias presentes no quartzito ornamental através da análise visual a olho nu, houve uma variação significativa no tempo necessário para realizar o tratamento entre as empresas que adotaram o método do rolinho. A empresa 3 concluiu o tratamento em 13 dias, enquanto a empresa 1 precisou de 20 dias corridos, resultando em uma diferença de 7 dias. Essa variação sugere que, embora o método do rolinho seja eficaz na remoção das patologias em ambos os acabamentos testados, a eficiência do processo pode variar significativamente dependendo da empresa fornecedora do ácido e de seus métodos específicos de aplicação, bem como da aderência às orientações de uso, concentração e combinações de ácidos adotadas no tratamento.

Conclui-se que o método do rolinho é eficaz e apresenta um menor custo associado para o tratamento do material, porém requer um tempo maior de duração. Em contrapartida, o método de imersão economiza tempo, sendo realizado em 48 horas, e entrega resultados superiores em termos de clareza dos corpos de prova tratados, tornando-se o método preferível em relação à qualidade estética e tempo de realização. No entanto, esse método apresenta um custo elevado, sendo comercialmente mais caro do que o tratamento pelo método do rolinho.

Foi constatado em laboratório que o método do rolinho apresenta uma complexidade considerável em suas fases de tratamento. Além disso, o procedimento sugerido por alguns fabricantes pode não ser adequadamente executado nos galpões industriais de algumas empresas, devido à complexidade do passo-a-passo recomendado. Ademais, a falta de identificação adequada das chapas nos galpões industriais pode comprometer o controle do processo, que frequentemente é realizado por empresas terceirizadas no setor.

Este trabalho continuará com a fase de impermeabilização do quartzito, testes de eficiência dos tratamentos e análise química do material deletério. Trabalhos futuros devem incluir a neutralização da rocha após tratamento ácido, devido à alteração do pH que a torna suscetível a patologias. Recomendam-se análises mais precisas dos resultados com o espectrofotômetro pelo método CIELAB para quantificar a variação de cor após os tratamentos. Além disso, é crucial definir critérios petrográficos e mineralógicos para escolher o ácido ideal, evitando incompatibilidades e danos causados por minerais acessórios na rocha.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (processo nº 126849/2023-4) pela bolsa de iniciação científica concedida; ao meu orientador, Dr. Leonardo Luiz Lyrio da Silveira; e à minha coorientadora, Millena Basilio da Silva. Agradeço também ao CETEM e toda a sua equipe.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIROCHAS - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. Síntese das exportações brasileiras de rochas ornamentais e de revestimento no 1º bimestre de 2024. Disponível em: <<https://abirochas.com.br/biblioteca/informes-abirochas/>>. Acesso em: maio 2024.

CENTROROCHAS - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. Informativo mensal de exportações de rocha, abril 2024. Disponível em: <<https://centrorochas.org.br/relatorios-de-exportacao/>>. Acesso em: maio 2024.

CENTROROCHAS - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. Informativo mensal de exportações de rocha, fevereiro 2024. Disponível em: <<https://centrorochas.org.br/relatorios-de-exportacao/>>. Acesso em: maio 2024.

CENTROROCHAS - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. Informativo mensal de exportações de rocha, janeiro 2024. Disponível em: <<https://centrorochas.org.br/relatorios-de-exportacao/>>. Acesso em: maio 2024.

CENTROROCHAS - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. Informativo mensal de exportações de rocha, março 2024. Disponível em: <<https://centrorochas.org.br/relatorios-de-exportacao/>>. Acesso em: maio 2024.

KLEIN, Cornelis; DUTROW, Barbara. Assembléias Minerais: Introdução aos tipos de rochas. In: Manual de Ciência dos Minerais. 23. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012. p. 632.

MELLO, I. S. C.; CHIODI FILHO, C.; CHIODI, D. K. Conceitos e definições, Rochas silicosas (quartzitos, Cherts e Similares). In: Atlas de Rochas Ornamentais da Amazônia Brasileira. São Paulo: CPRM, 2011. p. 19.

ESTUDOS DE CONCENTRAÇÃO POR FLOTAÇÃO COM INJEÇÃO DE MBs DE FAD EM AMOSTRA DE LAMA DE MINÉRIO FERRO

CONCENTRATION STUDIES BY FLOTATION WITH INJECTION OF DAF MBS IN IRON ORE SLIME SAMPLE

Rahija Lopes Silva Gomes Garcia

Aluna de Graduação em Processos Químicos, 6º período,
Instituto Federal de Educação, Ciência, e Tecnologia do Rio de Janeiro
Período PIBITI/CETEM: agosto de 2023 a julho de 2024
rahijalsgomes@gmail.com

Amanda Soares de Freitas

Orientador, Engenheira de Minas, D.Sc.
ematiolo@cetem.gov.br

Elves Matiolo

Orientador, Engenheiro de Minas, D.Sc.
ematiolo@cetem.gov.br

RESUMO

De forma geral, as lamas de minério de ferro são constituídas por partículas minerais finas e ultrafinas ("F-UF" < 45 µm). Dentre as alternativas para o aproveitamento destas partículas minerais está o aumento da distribuição do tamanho de bolhas proporcionando maior eficiência de colisão bolha-partícula na flotação, e a aplicação de novos reagentes do tipo amina, devido à complexidade mineralógica destas lamas. Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da injeção de microbolhas de flotação por ar dissolvido (MBs-FAD) em conjunto com as bolhas geradas nos sistemas convencionais, e a aplicação do coletor alternativo do tipo amida-amina (F5530), sobre o desempenho metalúrgico da flotação. Foram realizados ensaios de flotação em escala piloto com uma amostra de lama de minério de ferro, utilizando coluna de 4", circuito *rougher*, mantendo dosagem média de 380 g/t de F5530, em pH 10,5, sem adição de depressor. Foi alcançado concentrado com 59% de teor de Fe, 8% de SiO₂ e 3% de Al₂O₃ e recuperação de 66%, a partir de uma amostra com 22% de Fe e 65% de SiO₂. Os ensaios com a injeção de MBs-FAD atuando como água de diluição não apresentaram diferença em termos de teor e recuperação de Fe, comparado aos ensaios sem a injeção de MBs-FAD.

Palavras-chave: flotação; lama; ferro; microbolhas de FAD; amida-amina; coluna.

ABSTRACT

In general, iron ore slimes are composed of fine and ultrafine mineral particles ("F-UF" < 45 µm). Among the alternatives for the use of these mineral particles is the increase of the bubble size distribution, providing greater bubble-particle collision efficiency during flotation, and the application of new type amine reagents, due to the mineralogical complexity of these slimes. This work aims to evaluate the effect of the injection of dissolved air flotation microbubbles (DAF- MBs) together with the bubbles generated in conventional systems, and the application of the alternative amide-amine collector (F5530), on the performance flotation metallurgy. Flotation tests were carried out on a pilot scale with a sample of iron ore slime, using a 4" column, rougher circuit, maintaining an average dosage of 380 g/t of F5530, at pH 10.5, without adding depressant. A concentrate with 59% Fe content, 8% SiO₂ and 3% Al₂O₃ and recovery of 66% was achieved, from a sample with 22% Fe and 65% SiO₂. The tests with the injection of DAF-MBs acting as dilution water showed no difference in terms of Fe content and recovery, compared to the tests without the injection of DAF-MBs.

Keywords: flotation; slime; iron; DAF microbubbles; amide-amine; column.

1. INTRODUÇÃO

As lamas de minério de ferro são compostas, principalmente, por óxidos e hidróxidos de ferro, hematita (Fe_2O_3) e goethita (FeOOH), e minerais silicatados sendo eles quartzo, caulinita e gibbsita. Estas são constituídas por partículas minerais finas e ultrafinas (“F-UF” $< 45 \mu\text{m}$) normalmente descartadas tanto no overflow da deslamagem, etapa precedente à flotação, quanto provenientes do fluxo que representa o rejeito de uma operação unitária de concentração, como a separação magnética (HAGEMANN et al., 2016)

A flotação catiônica com configuração reversa é frequentemente utilizada para concentrar minérios oxidados com baixo teor de ferro, assim como para tratar lamas originadas desses depósitos (FILIPPOV; SEVEROV; FILIPPOVA, 2014). Tradicionalmente, éter-aminas e éter-diaminas são aplicados como coletores de silicatos, enquanto o amido de milho gelatinizado é usado comodepressor dos minerais que possuem ferro. Atualmente estudos vêm sendo realizados sobre o uso de coletores catiônicos alternativos do tipo amida-amina, como as aminas estruturadas de forma diferente, com intuito de aumentar a biodegradabilidade e solubilidade devido ao aumento do número de grupos hidrofílicos, tornando-os ainda mais seletivos na separação dos minerais de Fee minerais de ganga (ARAUJO et al., 2020).

O tipo de reator mais utilizado na flotação de partículas F-UF é a coluna, que foi desenvolvida para maximizar a colisão partícula-bolha devido ao fluxo menos turbulento e minimizar o arraste de partículas hidrofílicas para a fração flotada, devido à utilização de uma camada de espuma mais profunda e água de lavagem na parte superior da célula (FINCH, 1995). Embora a técnica de flotação em coluna seja um dos métodos mais eficientes para concentrar partículas F-UF, algumas variações da prática convencional de flotação são necessárias para melhorar seu desempenho metalúrgico (YOON et. al., 1992).

A aplicação de técnicas/tecnologias em conjunto com o reator em coluna, como a injeção de microbolhas ($\sim 70 \mu\text{m}$) associadas a bolhas convencionais ($\sim 300\text{-}2000 \mu\text{m}$), já foram extensivamente estudadas em escala de bancada e indicam um aumento da eficiência da colisão partícula-bolha que, conseqüentemente leva a um aumento da eficiência da flotação. Desse modo, a flotação catiônica de configuração reversa, juntamente à injeção de MBs de FAD, combinada aos novos coletores do tipo amida-amina, representam uma proposta inovadora para otimizar a concentração de minerais de ferro (CALGAROTO et al., 2015).

2. OBJETIVO

Avaliar o desempenho metalúrgico, em termos de teor e recuperação de Fe, SiO_2 e Al_2O_3 , da concentração de uma amostra de lama de minério de ferro via flotação em coluna em escala piloto, através da injeção de MBs FAD e aplicação de um coletor alternativo do tipo amida-amina.

3. METODOLOGIA

3.1. Preparação da amostra

A lama de minério de ferro, oriunda do Quadrilátero Ferrífero (MG), foi recebida em polpa a 78%*s*. Esta representa o fluxo de rejeito da separação magnética do *overflow* da deslamagem. Para caracterização tecnológica foram feitas as análises mineralógicas, via DRX (Refinamento *Rietveld*), químicas, através do método FRX e físicas, por difração laser.

3.2. Ensaios de flotação

Os estudos experimentais foram realizados na Planta Piloto, utilizando a coluna de 4” de diâmetro e 6 metros de altura, com borbulhador do tipo poroso, considerando circuito *rougher*, além detestes com a injeção de microbolhas de FAD em combinação às bolhas convencionais geradas naprópria coluna. Nos ensaios, o pH foi mantido fixo e a dosagem média do coletor 5530 foi de 384g/t (360 - 411 g/t). Foram avaliadas as variáveis de velocidade superficial do ar (J_{ar}) de 0,4

,0,6, 0,8 e 1 (cm/s), água de lavagem (J_a) de 0,1 a 0,2 cm/s e a vazão de diluição ($Q_{dil.}$), variando entre 0,8, 1,0 e 2,0 L/min.

A injeção de MBs de FAD deu-se através de um sistema formado por um vaso saturador projetado para ensaios contínuos, com capacidade para 10 L/min, tipo leito de percolação de 70 cm com *Pall rings*. Este sistema também inclui um vaso de pressão de aço de carbono, manômetro de controle de pressão, válvula de segurança e de alívio do excesso de ar (PSV), além de sistema de depressurização do fluxo (válvula agulha de 1/4"). No vaso saturador, o ar comprimido foi injetado com pressão (P_{sat}) de 4 kgf/cm², controlada por um filtro-regulador (Bell air). Os ensaios com injeção de MBs-FAD seguiram o procedimento padrão e as microbolhas foram adicionadas através da injeção de água saturada diretamente na base do segundo tanque de condicionamento, juntamente com a polpa previamente condicionada com os reagentes, diluindo a polpa para alimentação da coluna de flotação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da Amostra

A análise mineralógica da amostra cabeça apresentou hematita (24,8%), quartzo (65,3%), caulinita (3,8%), goethita (2,6%), gibbsita (1,5%) e muscovita (1,9%). A análise química resultou em Fe (21,5%), e como impurezas SiO₂ (64,7%) e Al₂O₃ (2,6%). A análise granulométrica indicou as distribuições com diâmetros D32, D10, D50 e D90 de 12,2 µm, 7,7 µm, 27,5 µm e 90,9 µm, respectivamente.

4.2. Ensaios de Flotação

A Fig. 1a é a representação gráfica do teor em função da recuperação metalúrgica de ferro. Enquanto, a figura 1b demonstra a relação gráfica do teor de ferro e o teor de SiO₂ e Al₂O₃ que são as principais impurezas nas amostras.

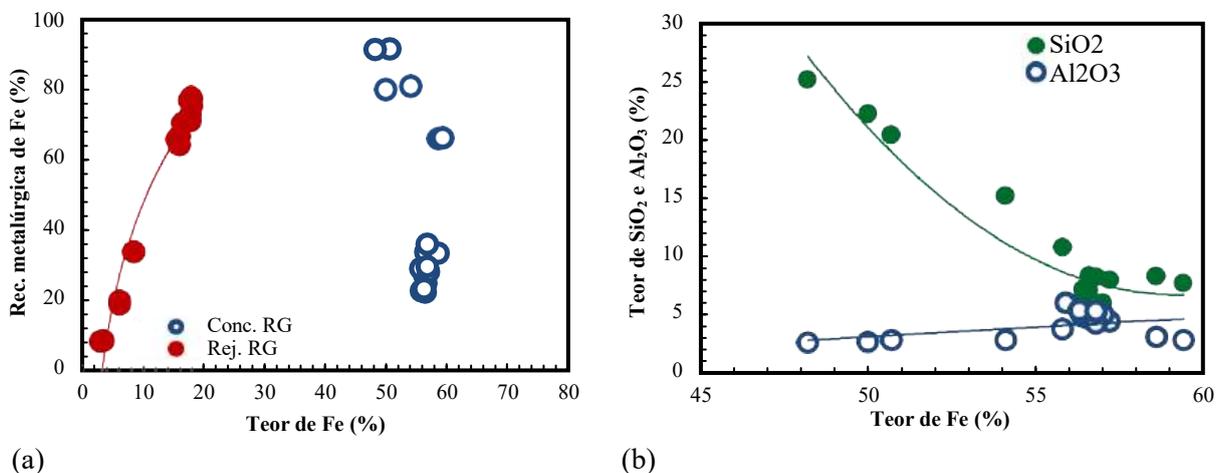


Figura 1a: Curva teor versus recuperação metalúrgica de Fe. **1b:** Correlação entre o teor de Fe e os teores das impurezas de SiO₂ e Al₂O₃ nos concentrados finais de flotação

De acordo com a Fig.1a, considerando que a alimentação apresenta 22% de Fe, aplicando dosagem do coletor entre 360 e 411 g/t, com média de 384 g/t e pH 10,5, com e sem injeção de MBs de FAD, foi obtido concentrados com o teor de Fe variando de 48% a 59%, com média de 55%, e a recuperação metalúrgica de 22 a 92%, com média de 45%. O rejeito apresentou teores de Fe de 3% a 18%, com média de 13%. No que se refere ao teor de Fe e às principais impurezas, percebe-se que o aumento do teor de Fe resulta na diminuição do teor de SiO₂ no concentrado,

enquanto para o teor de Al_2O_3 , o enriquecimento não apresenta influência significativa, permanecendo constante.

A Fig. 2a apresenta o gráfico da variação de J_{ar} na flotação, entre os valores de 0,6; 0,8 e 1,0 cm/s, mantendo constante a J_{al} em 0,1 cm/s e a Q_{dil} em 2 L/min, realizando ensaios com e sem injeção de microbolhas de FAD. De forma geral, o aumento da J_{ar} resultou na redução de teores de SiO_2 no flotado (rejeito). Enquanto para J_{ar} de 0,6 cm/s o teor de SiO_2 foi entre 73-74%, os ensaios com J_{ar} de 0,8 cm/s, resultaram em teor de aproximadamente 71%. Nos testes com e sem injeção de microbolhas de FAD, verificou-se que os teores de SiO_2 tiveram variações mínimas, não ultrapassando 1% de diferença entre eles. Com J_{ar} de 1 cm/s e injeção de microbolhas de FAD os teores foram 72% de SiO_2 e sem injeção de microbolhas de 71%. Portanto, a aplicação de MBs de FAD como água de diluição não apresentou alterações consideráveis, levando a um teor de concentrado de Fe entre 56-58% e recuperação de 23-34%.

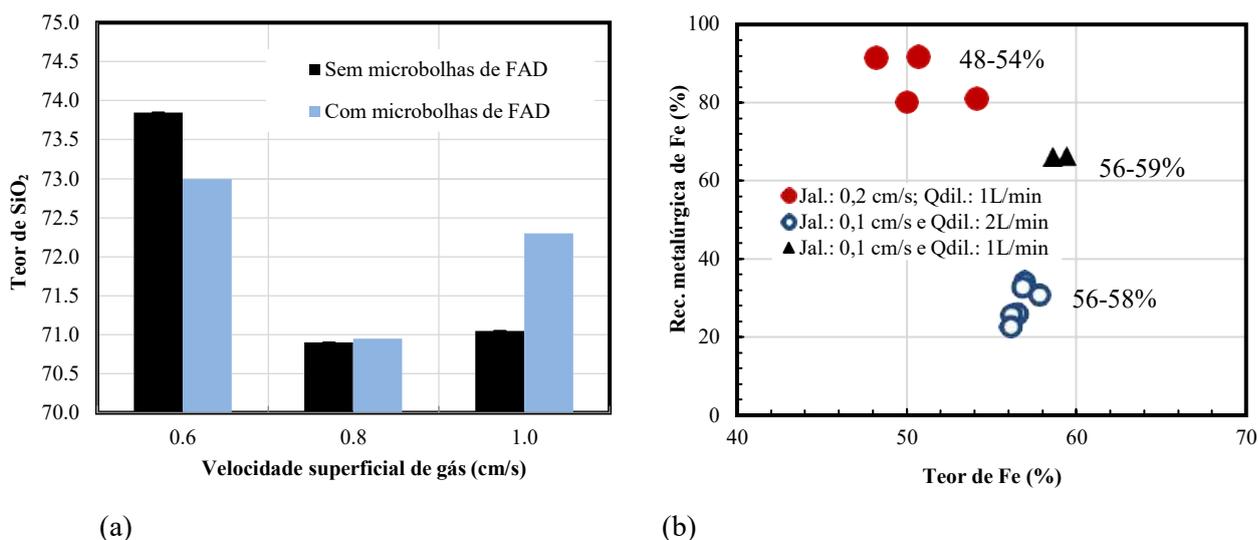


Figura 2a: Avaliação da velocidade superficial de ar e a injeção de MBs de FAD sobre o teor de SiO_2 para o fluxo do flotado (rejeito) **2b:** Curva teor *versus* recuperação metalúrgica de Fe para os fluxos do concentrado

De acordo com a Fig.2b, a redução na Q_{dil} de 2 L/min para 1 L/min e aumento da J_{al} de 0,1 cm/s para 0,2 cm/s provocou a redução do teor de Fe no concentrado de 48-54% e recuperação ficou superior a 80%, além de levar a um aumento do tempo de residência de 26 min para 37 min e da %s (p/p) na polpa de alimentação saindo de 11% p/p, quando aplicado Q_{dil} de 2 L/min, para 14% p/p. O aumento na J_{al} indica que provavelmente houve arraste das partículas hidrofóbicas de SiO_2 para o afundado (concentrado), por isso obteve-se maiores valores de teor, partindo de 7% para 15-25%, ocasionando a diluição do concentrado.

Devido ao melhor desempenho metalúrgico em termos de teor e recuperação de Fe e SiO_2 no concentrado aplicando baixa J_{al} , foi avaliado para uma mesma J_{ar} de 0,6 cm/s e J_{al} de 0,1 cm/s, a aplicação de Q_{dil} de 1 L/min. Com isso, utilizando baixa vazão de água de lavagem e velocidade superficial do ar, associado a Q_{dil} de 1 L/min, foram atingidos os melhores resultados metalúrgicos chegando a teores de 59% de Fe, 8% de SiO_2 e 3% de Al_2O_3 no concentrado, com recuperações de 66%, 3% e 26%, respectivamente, recuperação mássica de 22%, aproximadamente, maior tempo de residência de 51 min e porcentagem de sólidos na alimentação da polpa de 17% p/p.

A flotação com microbolhas (diâmetro médio de 70 μm) e mais recentemente com nanobolhas (<1 μm) emergiu como uma alternativa promissora para melhorar a eficiência da flotação de partículas F-UF nos últimos anos (Calgaroto *et al.*, 2015; Capponi *et al.*, 2023). A literatura demonstra benefícios com uso da injeção de microbolhas de FAD e destaca o aumento do teor e recuperação de Fe. Em ensaios em escala de bancada com diferentes minérios, como o quartzo,

foi observado o alcance de 80% de recuperação (Englert; Rodrigues; Rubio, 2011). Em contraste com os resultados relatados na literatura desenvolvidos em escala de bancada, de que as MBs podem favorecer o desempenho da flotação ou podem provocar arraste das partículas hidrofóbicas para o afundado, os estudos realizados em escala piloto com a amostra mostram que a injeção de MBs de FAD na vazão de 1 e 2 L/min, atuando como água de diluição não teve efeito no desempenho metalúrgico dos ensaios de flotação. Os resultados obtidos com e sem a injeção de MBs de FAD são praticamente os mesmos.

5. CONCLUSÃO

A otimização dos parâmetros hidrodinâmicos, J_{ar} , Q_{dil} e J_a levou a melhores resultados de processo em termos de teor e recuperação de Fe, visto que foi identificado uma alta seletividade aplicando o coletor do tipo amida-amina F5530, sem adição depressor. O melhor resultado de processo foi obtido com a J_{ar} de 0,6 cm/s, J_a de 0,1 cm/s e Q_{dil} de 1L/min, produzindo um concentrado com 59% de Fe, 8% de SiO_2 e 3% de Al_2O_3 com recuperação de 66%, 3% e 26%, respectivamente. Os estudos realizados com a injeção de microbolhas de FAD na vazão de 1 e 2 L/min, atuando como água de diluição não teve efeito no desempenho metalúrgico dos ensaios de flotação. Os resultados obtidos com e sem a injeção de microbolhas de FAD são praticamente os mesmos. Os resultados de processo obtidos nesse estudo mostram que a aplicação do coletor do tipo amida-amina em substituição às aminas, associado a utilização na flotação em coluna, podem ser apontados como uma solução tanto do ponto de vista econômico quanto técnico para o tratamento de lamas de minério de ferro. Além disso, destaca-se o fato do Brasil ser o país com o maior número de colunas de flotação aplicadas na concentração de minério de ferro e ter histórico de aplicação com sucesso desse tipo de tecnologia para a concentração de partículas F-UF de minérios, com destaque para minérios de fosfato e de nióbio.

6. AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha gratidão aos meus orientadores Elves Matiolo e Amanda Freitas, ao CETEM pela infraestrutura e ao CNPq pela bolsa de iniciação tecnológica concedida.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAUJO, V. A. et al. Column reverse rougher flotation of iron bearing fine tailings assisted by HIC and a new cationic collector. *Minerals Engineering*, [s. l.], v. 156, p. 106531, 2020.
- CALGAROTO, S.; AZEVEDO, A.; RUBIO, J. Flotation of quartz particles assisted by nanobubbles. *International Journal of Mineral Processing*, [s. l.], v. 137, p. 64-70, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2015.02.010>.
- CAPPONI, F. et al. Column rougher flotation of fine niobium-bearing particles assisted with micro and nanobubbles. *Minerals Engineering*, [s. l.], v. 199, n. May, p. 108119, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108119>.
- ENGLERT, A. H.; RODRIGUES, R. T. ; RUBIO, J. Flotação de partículas ultrafinas: Estado da arte e contribuição técnica sobre o ponto de mínimo na eficiência de captura bolha-partícula. *Holos*, [s. l.], v. 5, p. 39-48, 2011.
- FILIPPOV, L. O.; SEVEROV, V. V.; FILIPPOVA, I. V. An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation. *International Journal of Mineral Processing*, [s. l.], v. 127, p. 62–69, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2014.01.002>.
- FINCH, J. A. Column flotation: A selected review part IV: Novel flotation devices *. *Minerals Engineering*, [s. l.], v. 8, p. 587-602, 1995.
- HAGEMANN, S. G. et al. BIF-hosted iron mineral system: A review. *Ore Geology Reviews*, [s.l.], v. 76, p. 317-359, 2016.
- YOON, R. H. et al. Beneficiation of kaolin clay by froth flotation using hydroxamate collectors. *Minerals Engineering*, [s. l.], v. 5, p. 457-467, 1992.

ESTUDO DO CONJUNTO DE PINTURAS “QUATRO ELEMENTOS” DE CÂNDIDO PORTINARI

STUDY OF THE SET OF PAINTINGS “FOUR ELEMENTS” BY CÂNDIDO PORTINARI

Renata Francisco Pera

Graduanda em Conservação e Restauração, 4º período, UFRJ
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: janeiro de 2024 até agosto de 2024
renatafpera@gmail.com

Rosana Elisa Coppedê Silva

Orientadora, Engenheira Geóloga, D.Sc - CETEM
rosanacoppede@gmail.com

Marilene C. Maia

Coorientadora, Conservação e Restauração - UFRJ
marilene_maia@hotmail.com

Cláudia R. Nunes

Coorientadora Conservação e Restauração, Ma - IPHAN/RJ
claudia.nunes.6sr@iphan.gov.br

Roberto Carlos Ribeiro

Co-orientador, Engenheiro Químico, D.Sc - CETEM
rcarlos@cetem.gov.br

RESUMO

Esta pesquisa visa compreender as técnicas utilizadas nas pinturas do pintor brasileiro Cândido Portinari, intituladas "Água" e "Fogo". As telas, com dimensões de 200 x 250 cm, fazem parte de um conjunto denominado "Quatro Elementos", produzido na década de 1940 especialmente para decorar as salas do gabinete do ministro da Saúde e Educação no Palácio Gustavo Capanema. Para a caracterização tecnológica das obras foram realizadas análises de Colorimetria, de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), exames sob luzes especiais e microscópio digital. Os resultados das análises permitiram identificar os pigmentos utilizados. O azul escuro corresponde ao pigmento comercial “azul ultramar” (NaAlSiOS) devido à presença de sílica, enxofre e alumínio; o azul mais claro é o “azul de Manganês” (BaMnO₄+BaSO₄) e “Azul Egípcio” (CaOCuO₄SiO₂). O pigmento branco foi detectado como branco de zinco. O pigmento vermelho corresponde ao pigmento “vermelho de cádmio”. O pigmento marrom está associado ao elemento ferro relacionado ao pigmento “Terra de Siena Queimada”, “Terra de Umber Queimada”, “Marrom de Florença” e “Marrom de Marte”. Em relação aos danos verificaram-se deformidades, ondulações, craquelê, rasgos, fungos e respingos de tinta.

Palavras-chave: quatro elementos, Portinari, conservação, pintura.

ABSTRACT

This research aims to understand the techniques used in the paintings of Brazilian painter Cândido Portinari, entitled "Water" and "Fire". The canvases, measuring 200 x 250 cm, are part of a set called "Four Elements", produced in the 1940s especially to decorate the rooms of the office of the Minister of Health and Education at Palácio Gustavo Capanema. For the technological characterization of the works, Colorimetry, Scanning Electron Microscopy (SEM) analyzes were carried out, examinations under special lights and a digital microscope were carried out. The results of the analyzes indicate that the pigments used: Dark blue is the commercial pigment “ultramarine blue” (NaAlSiOS) due to the presence of silica, sulfur and aluminum, the lighter blue is “Manganese blue” (BaMnO₄+BaSO₄) and “Egyptian Blue”

(CaO.CuO₄SiO₂). The white pigment was detected as zinc white. The red pigment corresponds to the “cadmium red” pigment. The brown pigment is associated with the iron element related to the pigments “Earth of Burnt Siena”, “Earth of Burnt Umber”, “Brown of Florence” and “Brown of Mars”. In relation to the damage, there were deformities, ripples, cracks, tears, fungi and paint spatters.

Keywords: four elements, Portinari, conservation, painting.

1. INTRODUÇÃO

Cândido Torquato Portinari, nascido em 1903 na cidade de Brodowski, São Paulo, foi um renomado artista modernista brasileiro que se dedicou em expressar a identidade brasileira em suas pinturas e abordar as questões sociais vividas pelo povo do país. As telas da coleção "Quatro Elementos" (Figuras 1A-D) representam as únicas obras abstratas que Portinari criou para a sede do Ministério da Saúde e Educação, pintadas para ornamentar o segundo pavimento incluindo o gabinete do ministro.

As obras analisadas distinguem-se das demais criações de Portinari no Edifício Gustavo Capanema, não apenas pelo estilo e composição, mas também pela sua materialidade. Nas pinturas mencionadas, é possível identificar uma composição abstrata nitidamente influenciada pelo cubismo e pós-cubismo. Contudo, as formas exibem uma fluidez mais acentuada e estabelecem uma conexão com a fachada do Edifício Capanema, revestida de azulejos idealizados pelo próprio Portinari. Porém, as obras encontram-se expostas às intempéries e restaurações são de vital importância. No entanto, para que essas atividades sejam realizadas é imprescindível um suporte tecnológico para identificação dos materiais e patologias para realização de restauros com 100% de segurança (BONDARCZUK, 2020, DOHERTY & NEVIN, 2016, SILVA & RIBEIRO, 2020). Tais obras encontram-se hoje no Museu Histórico Nacional devido à obra de restauração do Palácio Capanema.



(A)



(B)



(C)



(D)

Fonte: Projeto Portinari

Figura 1: (A) Água, (B) Fogo, (C) Terra, (D) Ar.

2. OBJETIVO

O objetivo da pesquisa é o estudo das telas do conjunto Quatro elementos, com foco na caracterização colorimétrica dos quadros, na identificação química por meio de microscopia eletrônica de varredura e verificação dos danos nas obras.

3. METODOLOGIA

3.1 Avaliação Microscópica

Utilizou-se o microscópio digital da marca Dino-Lite, modelo AM5018MZT com aumento de 200 vezes.

3.2 Exames com Luzes Especiais

O exame sob luz rasante foi realizado com a luz no espectro visível posicionada em angulo raso, a fim de verificar as deformações presentes na obra.

3.3 Determinação da Cor e Brilho

Por meio de aparelho portátil BYK, verificou-se a distribuição espacial de cores e do brilho de cada trecho da obra. A medição da cor ocorreu por meio do sistema CIELAB.

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV/EDS

A Microscopia eletrônica de varredura associada a energia dispersiva - EDS foi realizada em fragmentos retirados dos quadros e permitiu a caracterização tecnológica das amostras, identificando os elementos presentes, o tamanho e a forma dos grãos de cada região da pintura.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação Microscópica

Foram observados fungos, excrementos e respingos na superfície das pinturas, além de perdas da camada pictórica. A trama foi identificada como tafetá e o tecido algodão. A trama passa pelos fios de urdume em repetições regulares tipo 1/1 e os dois lados do tecido são idênticos.

4.2 Exames com Luzes Especiais

Verificaram-se danos nas obras, ambas pinturas apresentam deformidades, ondulações, craquelê, rasgos, fungos e respingos de tinta. Durante o exame com luz UV foram detectados pontos de reintegração nas obras, porém a tela “Água” contabiliza mais partes reintegradas como apresentado na Figura 2.

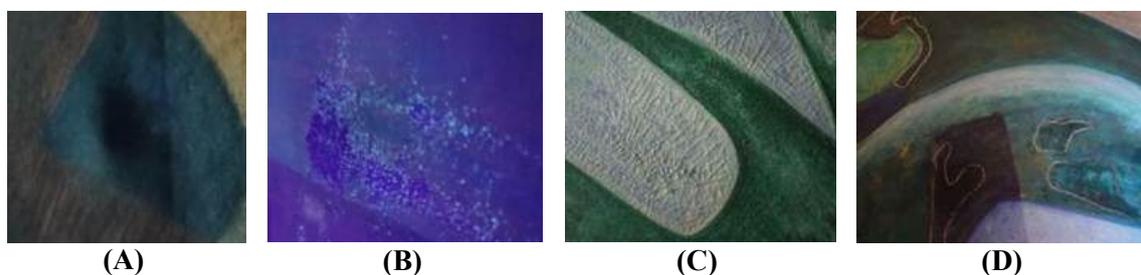


Figura 2: Luzes especiais usadas nas avaliações das pinturas (A) e (B) Fogo, (C) e (D) Água.

4.3 Determinação de Cor e Brilho

A colorimetria é desenvolvida a partir de um sistema objetivo de medida para especificar as cores. A percepção individual das cores e suas nuances pode atrapalhar o processo de

restauração. Dessa forma, o colorímetro é um aparelho que auxilia o profissional restaurador no momento da intervenção, no monitoramento das possíveis mudanças de cor e na gestão das condições climáticas. As duas obras analisadas não possuem brilho, pois apresentaram índice G (0 sem brilho; 100 brilho intenso) abaixo de 1. A obra Água apresenta tonalidades mais escuras comprovadas pelos valores de L obtidos em 218 pontos analisados, entre eles apenas 49 pontos estão acima de 50 de luminosidade. Predominam os tons de verde, cinza, azul e marrom. Na tela Fogo foram observados 173 pontos, sendo 24 com valores superiores a 50 de luminosidade, a pintura de tom escuro é formada majoritariamente por marrom, vermelho, ocre e laranja.

Tabela 1: Resultados colorimétricos da pintura Água.

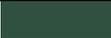
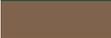
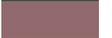
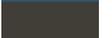
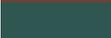
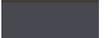
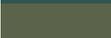
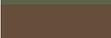
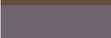
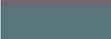
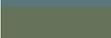
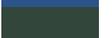
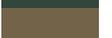
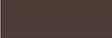
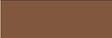
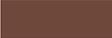
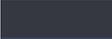
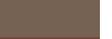
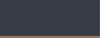
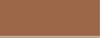
Pontos	Parâmetros CIELAB				Cor (RGB)	Pontos	Parâmetros CIELAB				Cor (RGB)
	L*	a*	b*	G			L*	a*	b*	G	
1	31,74	16,27	6,34	0,3		83	32,48	-10,18	3,94	0,5	
3	44,38	8,96	17,61	0,4		85	48,71	15,46	4,58	0,5	
6	35,67	-2,71	-1,42	0,4		97	42,87	-9,83	-15,67	0,6	
18	58,05	5,69	-13,57	0,5		123	53,80	-17,15	2,61	0,6	
19	58,81	9,94	17,09	0,5		130	34,28	-4,36	-20,01	0,6	
24	32,94	14,14	12,75	0,5		132	26,17	0,42	4,28	0,6	
36	33,62	-14,54	-1,69	0,6		149	30,88	1,66	-5,04	0,6	
44	40,93	-8,08	12,97	0,6		168	38,31	24,94	20,24	0,7	
46	35,10	7,68	15,08	0,6		169	30,73	11,62	11,71	0,7	
50	44,15	5,76	-4,71	0,6		174	32,77	-13,74	2,79	0,7	
54	47,73	-9,67	-5,79	0,6		178	27,57	7,61	-26,76	0,8	
58	46,37	-9,18	12,19	0,6		184	35,28	3,85	-33,60	0,7	
61	42,51	38,68	30,35	0,4		189	27,60	-10,40	3,64	0,6	
65	38,33	1,44	7,70	0,5		209	42,90	2,11	17,41	0,6	
73	39,78	-10,98	3,25	0,5		211	57,13	9,54	35,88	0,7	
77	26,89	-8,85	3,42	0,5		212	47,14	-25,80	9,60	0,8	
81	32,93	0,28	1,93	0,5		216	27,65	-3,29	-20,52	0,5	

Tabela 2: Resultados colorimétricos da pintura fogo.

Pontos	Parâmetros CIELAB				Cor (RGB)	Pontos	Parâmetros CIELAB				Cor (RGB)
	L*	a*	b*	G			L*	a*	b*	G	
1	30,86	19,77	12,05	0,4		59	52,26	7,38	23,65	0,6	
2	33,55	24,77	15,29	0,4		60	62,61	4,72	18,95	0,7	
3	26,99	6,48	5,66	0,4		61	38,11	16,32	17,07	0,7	
8	41,12	13,87	21,51	0,6		73	55,75	5,39	12,47	0,7	
15	34,62	15,52	14,22	0,4		82	32,22	20,58	11,71	0,4	
19	32,60	19,92	12,06	0,4		85	42,17	26,21	28,67	0,5	
25	23,31	0,34	-5,49	0,4		92	43,08	6,24	12,14	0,5	
26	28,75	0,71	-13,49	0,5		94	34,60	18,38	14,73	0,5	
27	48,44	18,93	31,49	0,5		95	43,83	32,62	28,00	0,5	
35	58,68	18,88	25,06	0,8		113	25,23	0,68	-7,70	0,6	
39	40,69	12,15	13,44	0,6		127	51,29	13,34	17,31	0,5	
43	31,96	18,99	12,37	0,4		133	48,26	18,51	25,45	0,9	
48	30,88	13,68	15,63	0,3		135	68,78	4,31	15,42	1,0	

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

A partir dos resultados apresentados na tabela 3 é possível deduzir quais pigmentos o artista utilizou nas pinturas. Na amostra 1 Azul Escuro é possível que Portinari tenha utilizado o pigmento azul ultramar ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) devido à presença de sílica, enxofre e alumínio. A amostra 2 Azul pode resultar de uma mistura de Azul de Manganês ($\text{BaMnO}_4 + \text{BaSO}_4$) e Azul Egípcio ($\text{CaOCuO}_4\text{SiO}_2$). O pigmento branco foi detectado como branco de zinco, o elemento zinco pode aparecer em outras amostras devido à mistura de pigmentos para obter as tonalidades desejadas, como na amostra 2 Rosa. A amostra 2 Vermelho corresponde ao pigmento vermelho de cádmio. Não foi possível determinar o pigmento exato da cor marrom, o elemento ferro pode ser encontrado nos pigmentos: Terra de Siena Queimada, Terra de Umber Queimada, Marrom de Florença, Marrom de Marte, entre outros.

Tabela 3: Resultados EDS das amostras avaliadas por MEV.

“AR”		“TERRA”	
Pontos	Elementos	Pontos	Elementos
Azul Celeste	Cálcio (19%) e Zinco (27,26%)	Azul	Zinco (62,38%)
1 Azul Escuro	Silício (2,45%), Enxofre (6,32%), Alumínio (1,52%) e Zinco (58,73%)	1 Branco	Zinco (16,51%) e Cálcio (19,40%)
2 Azul Escuro	Silício (2,54%) e Zinco (20,20%)	2 Branco	Zinco (29,79%)
1 Azul	Selênio (11,76%), Zinco (7,82%) e Cádmio (61,73%)	1 Rosa	Zinco (1,44%) e Ferro (71,48%)
2 Azul	Silício (6,29%), Zinco (51,91%), Cádmio (17,25%) e Bário (3,27%)	2 Rosa	Titânio (9,11%), Ferro (1,14%) e Zinco (7,26%)
3 Azul	Zinco (37,68%) e Cádmio (27,87%)	1 Vermelho	Zinco (56,97%)
4 Azul	Cálcio (2,81%), Zinco (29,67%) e Bário (21,91%)	2 Vermelho	Zinco (32,19%) e Cádmio (4,30%)
Branco	Cálcio (39,84%) e Zinco (4,29%)	Marrom	Ferro (1,38%) e Zinco (25,31%)

5. CONCLUSÃO

As análises com luzes especiais e microscópio digital revelam rasgos, presença de deformações e reintegrações. A paleta de cores obtida pelo Colorímetro da tela "Fogo" apresenta predominância de tons vermelhos, terrosos, ocre, cinzas e pequenos focos em azul. A pintura "Água" exibe um espectro cromático composto por tons de verde, cinza, azul e preto, enriquecido com nuances de amarelo, lilás e ocre, e acentuado por pontos em vermelho vívido. A microscopia eletrônica de varredura detectou o pigmento branco de zinco, Vermelho de Cádmio na obra Terra e Azul Ultramar na tela Ar. Este estudo servirá de base para um futuro projeto de restauração das obras. Em relação aos danos verificaram-se deformidades, ondulações, craquelê, rasgos, fungos e respingos de tinta

6. AGRADECIMENTOS

Ao CETEM pela infraestrutura e ao Museu Histórico Nacional pelo espaço e disponibilidade.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BONDARCZUK, J.G. (2020) Exames técnico-científicos em projetos de restauração de afrescos: estudo de uma pintura de alunos de Edson Motta. 2020. 62 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Conservação e Restauração) - Escola de Belas Artes, UFRJ.

Ciência e tecnologia a serviço da arte de Portinari. <https://www.gov.br/cetem/pt-br/assuntos/noticias/ciencia-e-tecnologia-a-servico-da-arte-de-portinari>

DOHERTY, T. e NEVIN, A. (2016.). *The Noninvasive Analysis of Painted Surfaces: Scientific Impact and Conservation Practice*, Number 1. Washington: Smithsonian Institution Scholarly Press.

FERRETTI, M. *Scientific investigations of works of art*. Roma: ICCROM, 1993.81p.

Projeto Portinari, Disponível em: < <https://www.portinari.org.br/acervo/obras/20467/palacio-gustavo-capanema-quatro-elementos>>. Acesso em 03 jun. 2024.

SILVA, R.E.C. e RIBEIRO, R.C.C. (2020) Avaliação tecnológica da pintura mural *Jogos Infantis*, de Cândido Portinari. In: *Jornada do Programa de Capacitação Interna do CETEM*, 9. Rio de Janeiro, CETEM.

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE AMOSTRAS DE MINÉRIO
MANGANESÍFEROS DA SEQUÊNCIA METAVULCANOSSEDIMENTAR RIO DAS
MORTES DO CINTURÃO MINEIRO**

**MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF MANGANESE ORE SAMPLES
FROM THE RIO DAS MORTES METAVOLCANIC-SEDIMENTARY SEQUENCE OF
MINEIRO BELT**

Ruan Pereira de Moraes Figueiredo

Aluno de Graduação do curso de Geologia 5º período, UFRJ
Período PIBIC projeto CNPq: setembro de 2023 a agosto de 2024
ruanpereira.m.f@gmail.com

Matheus Lamas Machado

Orientador, geólogo, M.Sc.
matlamachado@gmail.com

Ciro Alexandre Ávila

Orientador, geólogo, D.Sc.
avila@mn.ufrj.br

Reiner Neumann

Orientador, geólogo, D.Sc.
reiner.neumann@gmail.com

RESUMO

A demanda crescente por elementos críticos torna necessária a análise detalhada de depósitos que anteriormente não eram valorizados para esses elementos. Este trabalho visa realizar uma análise mineralógica detalhada de rochas manganésíferas (gonditos) do Cinturão Mineiro. A metodologia incluiu: análise química por FRX, quantificação por DRX pelo método de Rietveld, e análises de petrografia por MEV-EDS. Os gonditos apresentam uma estrutura bandada com alternância entre camadas de minério de manganês e quartzo, além de fraturas preenchidas por goethita, criptomelana, pirolusita e litioforita. A assembleia mineralógica é constituída principalmente de spessartita, quartzo, goethita e criptomelana, com minerais traços presentes na forma de inclusões associadas à spessartita.

Palavras-chave: elementos críticos; MEV-EDS; minério de Mn.

ABSTRACT

The growing demand for critical elements, requires detailed analysis of deposits that were previously undervalued for these elements. This work aims to conduct a detailed mineralogical analysis of gondites, manganese-bearing rocks from the Mineiro belt. The methodology included: chemical analysis by XR), XRD analysis quantification by Rietveld method, and petrographic analyses under SEM-EDS analysis. Gondite presents a banded structure with alternating layers of manganese ore and quartz, as well as veins of goethite, cryptomelane, pyrolusite, and lithiophorite. The modal mineralogical is primarily composed of spessartine, quartz, goethite, and cryptomelane, with trace minerals present as inclusions within spessartine.

Keywords: critical elements; SEM-EDS; manganese ore.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos dez anos, a demanda por elementos críticos como lítio, níquel, cobalto e cobre tem aumentado, impulsionada pela sua utilização na fabricação de baterias e componentes eletrônicos, fundamentais para a transição energética. As rochas manganíferas podem estar associadas a esses elementos e nesse contexto seu estudo ganhou maior relevância econômica. Este estudo foca na caracterização mineralógica de gônditos, rochas sedimentares químicas, manganíferas, metamorfizadas e bandadas da sequência metavulcanossedimentar Rio das Mortes, no Cinturão Mineiro, e nos elementos críticos associados a elas. Localizadas no sudeste de Minas Gerais, essas rochas carecem de um estudo mineralógico detalhado, o que não condiz com sua relevância econômica. A gênese do gôndito está associada a depósitos marinhos que sofreram metamorfismo, intrusão de pegmatitos (2129 ± 33 Ma) e de diques provenientes do Granitóide Ritápolis (2121 ± 7 Ma) (CIDADE et al., 2020), que elevaram certas partes da sequência que posteriormente foram erodidas restando afloramentos isolados acima do corpo ígneo chamados de roof pendants.

2. OBJETIVO

Caracterização tecnológica exploratória de rochas manganíferas com o intuito de mapear a mineralogia de minério associada aos elementos críticos como subsídio para a sua recuperação como subprodutos, visando o potencial econômico dessas rochas do cinturão.

3. METODOLOGIA

Aproximadamente 1 kg de amostras de mão foram coletadas de afloramentos em cavas de minas abandonadas a norte de Nazareno (amostras 11,12) e a oeste de Ritápolis próximos às cidades de Ibituruna e Coronel Xavier Chaves (amostras 9,10), estas em roof pendant da sequência Rio das Mortes associados ao Granitóide Ritápolis. As amostras levadas ao laboratório foram separadas em duas rotas de preparação: (1) análise por Difração de raios X (DRX) e química por Fluorescência de raios X (FRX) e Espectroscopia de massa com plasma indutivamente aplicado (ICP-MS); (2) análise por Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS) em seções polidas.

(1) Todas as alíquotas (separadas em 3 g para DRX e 5 g para análise química) das amostras passaram por moinho planetário a seco e moagem a úmido em moinho McCrone com objetivo de reduzir o tamanho das partículas para faixas compatíveis com as análises subsequentes. A aquisição dos dados de DRX foi realizada em um difratômetro Bruker D8 Advance Eco com tubo selado de Cobre, medições entre 4 e $105^\circ 2\theta$ em passos de $0,01^\circ$. A quantificação mineral baseada no método de Rietveld foi realizada utilizando o software Diffraction Topas 5.

(2) As amostras foram serradas, embutidas em resina epoxi produzindo seções polidas que foram recobertas por carbono e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura ZEISS Sigma 300 VP acoplado a EDS Bruker Esprit, operado com abertura de $30 \mu\text{m}$, 15 kV e distância de trabalho de 8 mm .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras 9 e 10 apresentam teores mais elevados de CaO (2,5% e 3,4% respectivamente), são mais ricas em manganês, ferro e potássio em comparação com as amostras 11 e 12 (Tabela 1). Os resultados da análise por ICP-MS denotam uma anomalia de titânio na amostra 10 que não é observada em outras amostras. Nas amostras 9 e 10 são encontrados teores mais elevados de bário e cobre (Tabela 1). Uma única amostra apresentou resultados acima do limite de detecção para Li por ICP-MS.

Os teores elevados de ferro e manganês observados na amostra 10 e 9 podem ser explicados pela presença em grande concentração dos minerais criptomelana ($\text{K}(\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{4+})_8\text{O}_{16}$) e spessartita ($\text{Mn}^{2+}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$). A criptomelana apresenta, em sua composição química ideal, teor

de 59,8% de Mn, enquanto spessartita, contém 33,3% de Mn(IMA 2024), o que não é alto em comparação a outros minerais de manganês, mas contribui para a concentração do elemento no minério.

Tabela 1: Distribuição dos elementos identificados pela análise química em FRX e ICP-MS nas amostras 9, 10, 11 e 12.

	Al ₂ O ₃	BaO	CaO	CuO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MnO	NiO	SO ₃	SiO ₂
FRX (%)										
CoManga 9	9.9	nd	2.5	0.092	9.4	2.0	47.2	0.12	0.079	18.9
CoManga 10	7.7	0.38	3.4	0.079	16.5	1.4	45.4	0.063	0.033	12.8
CoManga 11	5.0	nd	0.18	nd	5.3	0.38	34.4	0.14	nd	45.4
CoManga 12	6.7	nd	0.94	nd	4.9	nd	13.1	nd	nd	67.7

	Li	Ti	Co	Ni	Cu	Ba
ICP-MS (ppm)						
CoManga 9	nd	1980	261	582	684	240
CoManga 10	nd	11274	276	362	641	299
CoManga 11	20	1363	317	699	13	13
CoManga 12	nd	1996	77	188	48	2

As amostras 11 e 12 são majoritariamente constituídas por quartzo, entretanto a amostra 11 se apresenta com um elevado teor de manganês por conta da presença da pirolusita que é o mineral que possui a maior concentração do elemento Mn entre os minerais encontrados (63,2%, IMA, 2024)). A amostra 12 é composta principalmente de quartzo e spessartita, refletindo exatamente o que se espera da composição de um gondito.

Outros elementos químicos estão presentes na estrutura desses minerais como o potássio na criptomelana e a sílica que está presente na spessartita e no quartzo. O elemento Ferro é frequentemente encontrado junto em minérios de manganês carregados por minerais como goethita e hematita que podem ocorrer associados com minerais de manganês (ALMEIDA, 2010).

A assembleia mineralógica constituída, principalmente, de spessartita, quartzo, goethita, pirolusita e criptomelana é condizente com a composição primária de um gondito que é composto principalmente por spessartita e quartzo (FERMOR, 1909 apud ROY, PURKAIT, 1968) e possui outros minerais de manganês associados. A diferente assinatura química dos elementos traços, entre as amostras 9, 10 e 11, 12, podem sugerir contribuição de processos hidrotermais que formaram os pegmatitos associados ao magmatismo do granitoide Ritápolis (PEREIRA et al., 2020).

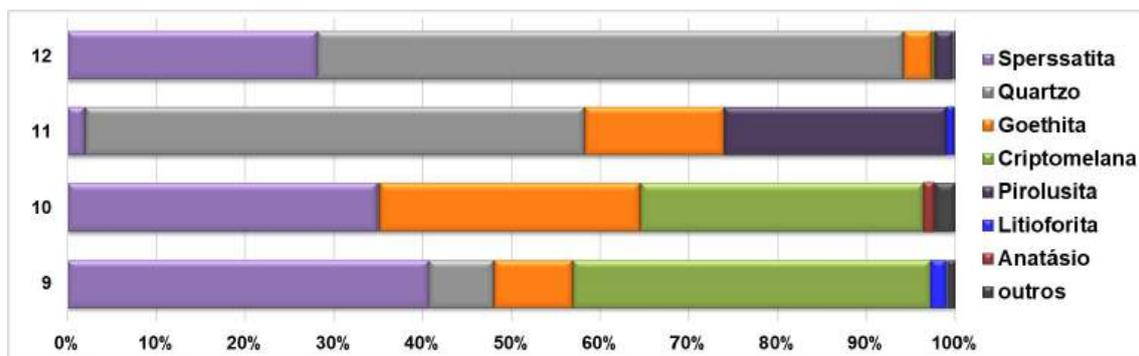


Figura 1: Mineralogia modal por quantificação por difração de raios X, método de Rietveld.

Na amostra 9, a spessartita se apresenta como grãos anédricos a subédricos com muitas inclusões (Figura 2-A), que normalmente são de óxidos de ferro e litioforita. A litioforita também é encontrada na forma de veios associados a outros veios de goethita e criptomelana que estão associados a grãos de spessartitas. Na amostra 10, a spessartita se encontra com poucas inclusões, mas cortada por veios de criptomelana e anatásio em algumas regiões. Além disso, os maiores teores de Ba se devem à hollandita, associada à goethita (Figura 2-B).

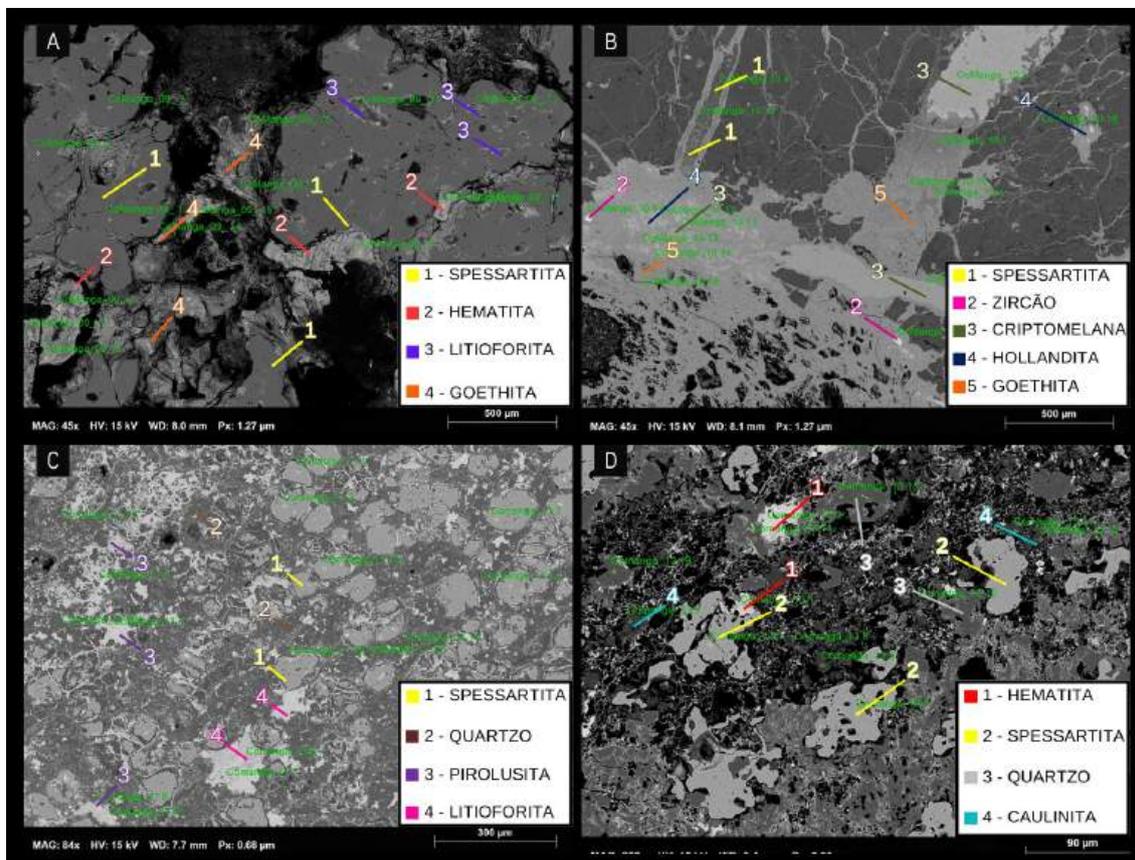


Figura 2: A) Imagem de uma região da amostra 9 com grãos de spessartita subédricos com inclusões; B) Imagem da amostra 10 mostrando veios cortando as spessartitas; C) Imagem da amostra 11 mostrando grãos de spessartitas e cristais anédricos de pirolusita e litioforita inclusos em uma matriz quartzosa D) Imagem da amostra 12 de granadas fortemente intemperizadas em uma matriz de quartzo e caulinita.

Na amostra 11, encontramos alternância entre bandas com concentração de quartzo e caulinita e outras bandas com quartzo e spessartita (indicativo de alteração avançada). Em algumas regiões, encontramos concentrações de litioforita e pirolusita associados na forma de veios e cristais anédricos (Figura 2-C). Na amostra 12, a spessartita se apresenta na forma de grãos subédricos arredondados imersos em uma matriz quartzosa que possui pequenas concentrações de criptomelana e caulinita, principalmente (Figura 2-D).

As amostras no geral possuem composição mineralógica que está relacionada ao bandamento granada/quartzo, oriundo do metamorfismo desses corpos rochosos, com componentes de minerais supergênicos, em sua maioria óxidos de manganês, como podemos ver na amostra 11, e caulinita, mais comum na amostra 12. Os veios de goethita remetem a grandes níveis de alteração dos minerais primários desses gônditos, e podemos assumir que a amostra 11 é a que tem o maior grau de alteração devido a sua textura porosa e a presença de caulinita (um dos produtos de alteração das spessartitas) e que as amostras 9 e 10 possuem elevado grau de alteração evidenciado pelas maiores concentrações de goethita e criptomelana.

A litioforita, goethita e criptomelana se apresentam mais comumente na forma de veios oriundos do intemperismo, introduzidos na matriz de quartzo, que se apresenta na forma de cristais anédricos principalmente na amostra 11. Além disso, na spessartita encontramos uma variedade de inclusões, mais comuns na amostra 9 e 11, que são principalmente de pirrotita, calcopirita, petlandita, litioforita, zircão e monazita.

A goethita presente nas amostras possui um teor de em torno de 30% de manganês, o que pode indicar uma solução sólida entre a própria goethita (α -FeOOH) e a groutita (α -MnOOH) mineral secundário com alto teor de Mn(62,5% ,IMA, 2024) oriundo do intemperismo.

O Li presente na litioforita não pode ser quantificado por EDS; contudo o refinamento de dados realizados no DRX indica a presença do mineral litioforita que é carreador do elemento lítio. Os demais elementos críticos estão concentrados, principalmente, na forma de inclusões de óxidos e sulfetos presentes nos grãos de granada.

5. CONCLUSÃO

Os minerais presentes na amostra que possuem teores de manganês e são relevantes como minérios em ordem decrescente de teor são: pirolusita, groutita, criptomelana, hollandita e spessartita. As amostras 9 e 10 coletadas nos roof pendants possuem uma anomalia química de Bário, Cobre e Titânio, esse último apenas na amostra 10, expressa nos minerais hollandita, calcopirita e anatásio respectivamente que podem estar relacionada com a intrusão do Granitóide Ritápolis na sequência.

6. AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, agradeço pelo apoio ao longo de toda a pesquisa. Sou grato também ao CNPq e ao projeto CNPq “CoManga – Caracterização de minérios e ocorrências de manganês no Cinturão Mineiro (MG) com foco em minerais estratégicos: Co, Li, Ni e Cu” pela bolsa de iniciação científica e ao CETEM e seus colaboradores pelo suporte e infraestrutura analítica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, A.B. Caracterização químico-mineralógica de minérios de manganês. 2010. 77p. Dissertação- (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

CIDADE, T.P. et al. Minerais pesados de saprólitos de pegmatitos intrusivos no ortognaisse Resende Costa: caracterização e correlação com a Província Pegmatítica de São João del Rei, Minas Gerais, Brasil. *Geologia USP Série Científica*, vol. 20, n. 3, p. 3-22, 2020.

PEREIRA, R.M., Rodrigues, D., Ávila, C.A., & Neumann, R. (2011). Stockscheider Quartzo-Moscovíticos e Pegmatíticos na Zona de Cúpula do Granitóide Ritápolis, Região de São João del Rei, Minas Gerais. *Anuario Instituto de Geociencias*, 34(2), 59-69.

ROY, Supriya; PURKAIT, P.K. Mineralogy and genesis of the metamorphosed manganese silicate rocks (gondite) of Gowari Wadhona, Madhya Pradesh, India. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, vol. 20, p. 86-114, 1968.

PRODUÇÃO E ANÁLISE DE ROCHAS AGLOMERADAS DE QUARTZITO COM DIFERENTES TIPOS E PROPORÇÕES DE RESINAS POLIMÉRICAS

PRODUCTION AND ANALYSIS OF QUARTZITE AGGREGATED STONES WITH DIFFERENT TYPES AND PROPORTIONS OF POLYMER RESINS

Ryan de Jesus Ferreira

Aluno de Graduação da Engenharia de Minas 6º período
Instituto Federal do Espírito Santo
Período PIBITI/CETEM: setembro de 2023 a agosto de 2024
ryan-ferreira@outlook.com.br

Mariane Costalonga de Aguiar

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

Rondinelli Moulin Lima

Coorientador, Engenheiro Químico, D.Sc.
rlima@cetem.gov.br

RESUMO

A mineração de rochas ornamentais compreende a extração do bloco do maciço rochoso e seu subsequente beneficiamento, que inclui a serragem e o polimento para produção de chapas. Essa atividade gera detritos categorizados como "estéril" na extração e "rejeito" no beneficiamento, conforme a ABNT 17100 (2023). Para mitigar seu impacto ambiental, esses materiais podem ser aproveitados na fabricação de materiais compósitos, oferecendo-lhes um destino sustentável. Este trabalho tem como objetivo produzir rochas aglomeradas utilizando rejeitos de quartzito e diferentes tipos de resinas (Epóxi, PUV e Poliéster) para avaliar o impacto da quantidade e do tipo de resina na absorção de água e na resistência mecânica das placas. Os rejeitos foram coletados e separados em partículas grossas, médias e finas. Três tipos de resinas foram analisados em três diferentes porcentagens (10%, 12,5% e 15%), resultando na produção de 27 rochas. As rochas foram produzidas pelo método de termo-vibro-compressão a vácuo. A densidade aparente, absorção de água e a resistência mecânica foram determinadas segundo a norma. Os resultados indicaram que tanto a quantidade quanto o tipo de resina influenciam significativamente nas propriedades físicas das rochas aglomeradas, proporcionando alternativas sustentáveis e econômicas para o setor de rochas ornamentais, promovendo a reciclagem de resíduos e contribuindo para a economia circular.

Palavras-chave: rochas aglomeradas; rejeitos de quartzito; resinas poliméricas.

ABSTRACT

The mining of ornamental stones involves the extraction of the block from the stone mass and its subsequent processing, which includes sawing and polishing to produce slabs. This activity generates waste categorized as "quarry waste" during extraction and "reject" during processing, according to ABNT 17100 (2023). To mitigate their environmental impact, these materials can be used to manufacture composite materials, offering them a sustainable destination. This work aims to produce agglomerated stones using quartzite waste and different types of resins (Epoxy, PUV and Polyester) to evaluate the impact of the quantity and type of resin on water absorption and mechanical resistance of the slabs. The waste was collected and separated into coarse, medium and fine particles. Three types of resins were analyzed in three different percentages (10%, 12.5% and 15 wt. %), resulting in the production of 27 stones. The stones were produced using the vacuum thermo-vibro-compression method. The apparent density, water absorption and mechanical resistance were determined according to the standard. The results indicated that

both the quantity and type of resin significantly influence the physical properties of agglomerated stones, providing sustainable and economical alternatives for the ornamental stone sector, promoting waste recycling and contributing to the circular economy.

Keywords: agglomerated stones; quartzite waste; polymeric resins.

1. INTRODUÇÃO

A mineração de rochas ornamentais envolve dois processos principais: a etapa da lavra, que é a extração do bloco do maciço rochoso, e a etapa do beneficiamento, onde o bloco extraído é serrado e, finalmente, as chapas são polidas. Esta atividade gera uma grande quantidade de detritos, que são classificados de acordo com a etapa em que são gerados. De acordo com a ABNT 17100 (2023), os materiais *in natura* resultantes da etapa de extração (lavra) são denominados "estéril", enquanto aqueles gerados na etapa de beneficiamento são chamados de "rejeito", onde popularmente são conhecidos como resíduos.

Neste contexto, a utilização desses resíduos na fabricação de material compósito, como a rocha aglomerada, é uma forma de atribuir um destino sustentável a esses materiais (FERNANDES, 2023). A rocha aglomerada é constituída pela agregação de resíduos da rocha natural (pó e particulado grosso) com uma resina polimérica, segundo a EN 14618 (AENOR, 2011).

A redução de custos com a destinação de resíduos e a diminuição da necessidade de extração de novas matérias-primas podem tornar o processo produtivo mais competitivo. Adicionalmente, a inovação tecnológica na utilização de compósitos pode abrir novos mercados e aplicações, ampliando as oportunidades de negócios no setor de rochas ornamentais e contribuindo para o desenvolvimento de uma economia mais circular, resiliente, sustentável e eficiente (VIDAL, et al. 2014; SILLANPÄÄ, M.; NCIBI, C, 2019).

2. OBJETIVO

O objetivo do trabalho foi produzir rochas aglomeradas com rejeitos de quartzito variando a quantidade de três tipos diferentes de resinas (Epóxi, Poliuretano vegetal oriunda do óleo de mamona (PUV) e Poliéster) e assim avaliar se a quantidade e o tipo de resina impactam na absorção de água e a resistência mecânica das placas de rocha aglomerada.

3. METODOLOGIA

O material denominado como quartzito foi coletado em uma empresa de beneficiamento de rochas ornamentais em Cachoeiro de Itapemirim-ES. Foram coletados o casqueiro, proveniente do esquadreamento dos blocos e o fino proveniente do tear multifio.

As partículas grossas e médias são provenientes do casqueiro, e as partículas fina proveniente do fino do multifio. Foi utilizado as faixas granulométricas: grosso (2,38 a 0,707 mm), médio (0,707 a 0,063 mm) e fino (< 0,063 mm).

Para produção das rochas utilizou-se um empacotamento de 66,66% de grosso, 16,66% de médio e 16,66% de fino. AGRIZZI (2020) em seus estudos, demonstrou que essa combinação é a mais estável e apresenta os melhores resultados em termos de absorção de água e resistência mecânica.

Foram utilizados 3 tipos de resina: Epóxi, resina poliuretano vegetal oriunda do óleo de mamona (PUV) e poliéster, onde foram analisadas 3 combinações de porcentagem de resinas, 10%, 12,5% e 15%, na qual foram produzidas 3 rochas para cada combinação de resina e porcentagem, totalizando a produção de 27 rochas.

As rochas foram produzidas por meio do método de termo-vibro-compressão a vácuo. A Tabela 1 apresenta as condições de compressão, temperatura e tempo de compressão.

Tabela 1: Condições de produção.

	Epóxi	PUV	Poliéster
Prensa	15T	15T	15T
Temperatura	100°C	70°C	110°C
Tempo de Prensagem	20 min	40 min	20 min

A rocha foi produzida com dimensões de 200 x 200 mm e espessura média de 15 mm. Para determinar a densidade aparente e a absorção de água das rochas aglomeradas, foram seguidos os procedimentos descritos na norma europeia EN 14617-1 (AENOR, 2013).

Foi realizado o ensaio de resistência à flexão 3 (três) pontos, segundo a norma EN 14617- 2 (AENOR, 2016). Foram utilizados corpos de prova com dimensões de 200mm x 50 mm e espessura média de 15mm. O teste foi conduzido utilizando uma prensa hidráulica Forney modelo F-502F-CPILOT, com uma capacidade de 50 kN e uma taxa de carregamento de 0,25 MPa/s.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os resultados de densidade aparente, absorção de água, porosidade e resistência a flexão das rochas aglomeradas produzidas

Tabela 2: Índices físicos e resistência à flexão das rochas aglomeradas.

	% Resina	Densidade Aparente (kg/m³)	Porosidade Aparente (%)	Absorção D'água (%)	Resistência à Flexão (MPa)
Mamona	10	2.315,63	0,20	0,09	16,66
	12,5	2.268,67	0,21	0,09	17,82
	15	2.265,86	0,24	0,10	15,38
Poliéster	10	2.206,11	1,02	0,47	3,73
	12,5	2.284,43	0,75	0,33	10,44
	15	2.326,64	0,33	0,14	16,19
Epóxi	10	2.274,68	0,10	0,05	23,19
	12,5	2.314,76	0,17	0,07	28,44
	15	2.303,46	0,14	0,06	31,25

Conforme apresentado na Tabela 2, as densidades das rochas aglomeradas variam entre 2.200 kg/m³ e 2.330 kg/m³, valor inferior à densidade das rochas naturais de quartzito, que está entre 2.600 kg/m³ e 2.700 kg/m³. Essa diferença é atribuída à incorporação de resinas, que possuem densidades menores em comparação com o material particulado aglomerado. Observa-se que, à medida que aumenta o teor de resina, a densidade das rochas aglomeradas diminui.

O aumento do teor de resina diminuiu a porosidade das placas fabricadas com poliéster, como observa-se na Tabela 2, enquanto se manteve quase constante para as outras resinas. Como a absorção de água está correlacionada com a porosidade, observou-se um comportamento similar na absorção de água.

O incremento do teor de resina preenche completamente os poros entre as partículas de quartzito, resultando em uma redução da porosidade e da absorção de água. Para as placas de mamona e epóxi com 10% de resina, acredita-se que o preenchimento dos poros já tenha ocorrido quase totalmente, levando a valores praticamente constantes (GADIOLI et al. 2023).

De acordo com a ABNT NBR 15844 (2015), as rochas ornamentais devem apresentar absorção de água inferior a 0,4%, porosidade inferior a 1,0% e resistência à flexão 3 pontos superior a 10

MPa. Nota-se que apenas a rocha fabricada com poliéster com 10% de resina não atendeu a esse requisito. Isto ocorreu devido a não adesão satisfatória da resina com o resíduo na porcentagem mais baixa (10%). Com o aumento da proporção da resina poliéster, a adesão das partículas foram se tornando satisfatórias.

Observa-se que o aumento da concentração de resina Epóxi e Poliéster resultou em um aumento na resistência à flexão. A resina de mamona manteve-se praticamente constante, com uma resistência média em torno de 16,5 MPa. Conforme Chiodi Filho e Rodriguez (2009), rochas ornamentais com resistência à flexão acima de 20 MPa são consideradas de alta resistência para a construção civil. Entre os materiais testados, a resina Epóxi apresentou o melhor desempenho, alcançando uma resistência média à flexão de 31,25 MPa com 15% de proporção.

A Figura 1, 2, 3 e 4 apresentam os gráficos padronizados de Pareto para avaliar a influência das variáveis (tipos e concentrações resinas) e suas interações sobre cada uma das respostas analisadas (densidade, absorção de água, porosidade e resistência mecânica), para um nível de significância de 5%.

Nota-se que a concentração não apresenta influência significativa na densidade, mas existe uma interação da concentração com o tipo de resina. Já para as outras variáveis respostas tanto a resina quanto a concentração influenciaram significativamente nas repostas. Dessa forma conclui-se que a qualidade das rochas produzidas tem influência direta com o tipo de resina utilizada e com a concentração.

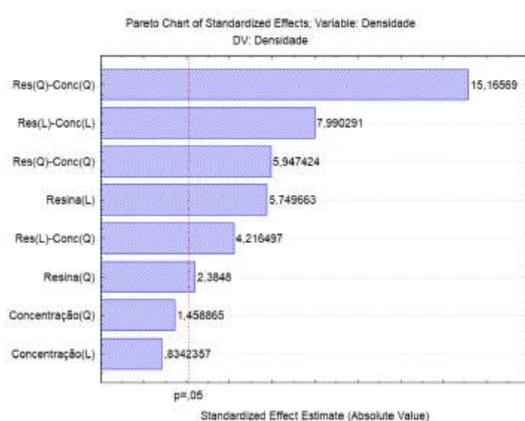


Figura 1: Gráfico de Pareto (densidade).

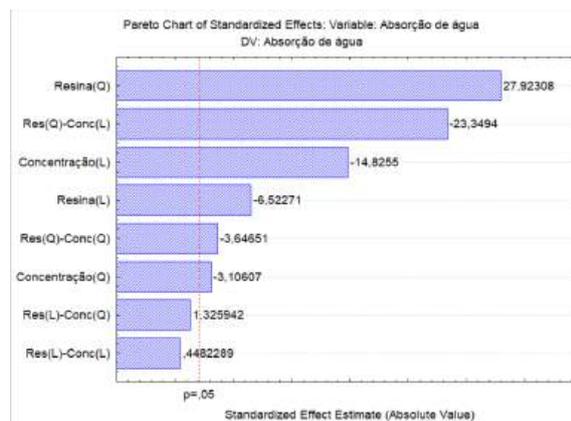


Figura 2: Gráfico de Pareto (absorção de água).

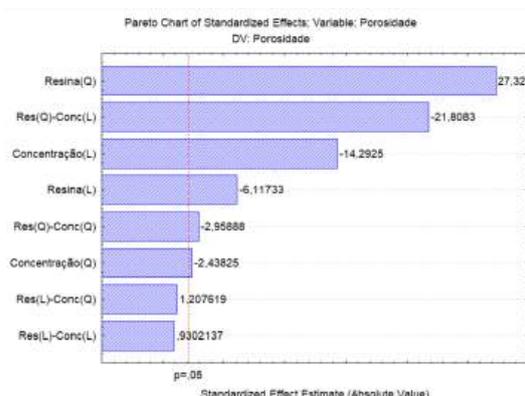


Figura 3: Gráfico de Pareto (porosidade).

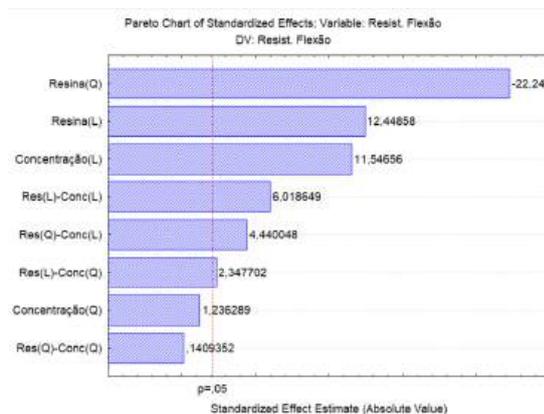


Figura 4: Gráfico de Pareto (resistência à flexão).

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que o aumento do teor de resina diminui a porosidade e a absorção de água das rochas aglomeradas, especialmente com resina de poliéster. As rochas produzidas atenderam às especificações de absorção de água, porosidade e resistência mecânica propostas pela norma da ABNT.

Verificou-se pelo gráfico de Pareto que os tipos e concentrações de resinas tem influência direta na qualidade das rochas aglomeradas produzidas. Porém, novas análises devem ser realizadas para avaliar qual a melhor concentração deve ser utilizada.

O uso dos rejeitos e estéreis na produção de rochas aglomeradas não só promove a sustentabilidade e a economia circular, mas também oferece uma alternativa econômica e competitiva para o setor de rochas ornamentais. A inovação tecnológica neste campo pode abrir novos mercados e ampliar as oportunidades de negócios, contribuindo para um desenvolvimento mais resiliente e eficiente da indústria.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq (processo nº 115011/2023-4) pela concessão da bolsa. Expresso minha gratidão às minhas orientadoras, Mariane Costalonga de Aguiar e Monica Castoldi Borlini Gadioli, pelo valioso apoio e orientação. Agradeço também aos pesquisadores Rondinelli Moulin Lima e ao bolsista de iniciação científica Bruno Mardegan pela colaboração indispensável neste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. NBR 15.844: Rochas para revestimento - Requisitos para granitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

ABNT. NBR 17100-1: Gerenciamento de resíduos. Parte 1: Requisitos gerais. ABNT, 2023.

AENOR - ASSOCIACIÓN 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.

AENOR - ASSOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. UNE-EN 14617 - Piedra aglomerada. Métodos de ensayo. Parte 2: Determinación de la resistencia a flexión, 2016.

AENOR - ASSOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. UNE-EN 14618. Piedra aglomerada: Terminología y clasificación. Madri – Espanha. 2011.

AGRIZZI, C.P. Produção e caracterização de rocha artificial com resíduos da lavra e beneficiamento de quartzito. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Campos dos Goytacazes-RJ. 2020.

CHIODI, F.C.; RODRIGUES, E.P. Guia de aplicação de rochas em revestimentos. São Paulo: Abirochas, 2009.

FERNANDES, M.C.S. Desenvolvimento de rocha aglomerada com resíduo do processamento de rochas ornamentais.2023. Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Espírito Santo (Brasil).

GADIOLI, M. C. B.; AGRIZZI, C.P.; AGUIAR, M.C.; LIMA, R.M.; PEDRUZZI, A.D.; RIBEIRO, C.E.G. Evaluation of the contents of ornamentals stones wastes and vegetable polyurethane resin in the production of engineered stones. JOURNAL OF BUILDING ENGINEERING, vol. 78, p. 107594, 2023.

SILLANPÄÄ, M.; NCIBI, C. The Circular Economy: Case Studies about the Transition from the Linear Economy. Department of Green Chemistry, LUT University, Finland: Academic Press, 2019. 344 p.

INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL APLICADA À CARACTERIZAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO

ARTIFICIAL INTELLIGENCE APPLIED TO IRON ORE CHARACTERIZATION

Samuel Andrade Pinto

Aluno de Graduação de Engenharia Metalúrgica, 8º período
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Dezembro de 2023 a julho de 2024
samuelandrdep@poli.ufrj.br

Otávio da Fonseca Martins Gomes

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

RESUMO

O estudo desenvolveu um sistema automático para caracterização de minério de ferro, utilizando técnicas de inteligência artificial, principalmente aprendizagem de máquina e aprendizagem profunda. O sistema foi treinado com imagens de microscopia ótica de seções polidas do minério e alcançou exatidão global superior a 95% no reconhecimento das fases (hematita, magnetita, quartzo e outros minerais de ganga). O método proposto demonstra ser uma ferramenta promissora para avaliação rápida do minério de ferro, com potencial para otimizar o controle de qualidade e a eficiência das operações de beneficiamento na indústria mineral.

Palavras-chave: minério de ferro; caracterização; análise de imagens; inteligência artificial; microscopia.

ABSTRACT

The study developed an automatic system to characterize iron ore using artificial intelligence techniques, primarily machine learning and deep learning. The system was trained with optical microscopy images of polished sections of the ore and achieved an overall accuracy of over 95% in recognizing phases (hematite, magnetite, quartz, and other gangue minerals). The proposed method proves to be a promising tool for the rapid assessment of the iron ore composition, with the potential to optimize quality control and the efficiency of beneficiation operations in the mineral industry.

Keywords: iron ore, characterization; image analysis; artificial intelligence; microscopy.

1. INTRODUÇÃO

A caracterização microestrutural do minério de ferro contribui para o projeto, controle e otimização das operações de processamento mineral e de seu comportamento nos processos subsequentes de redução. O microscópio ótico de luz refletida é tradicionalmente usado na caracterização de minérios de ferro e seus aglomerados. De fato, a microscopia ótica de luz refletida e a análise digital de imagens são ferramentas bastante úteis para a caracterização destes materiais, particularmente na determinação de sua mineralogia e textura (GOMES et al., 2013; IGLESIAS et al., 2018).

2. OBJETIVO

O presente projeto visa o desenvolvimento de modelos de aprendizado de máquina para caracterização de minério de ferro, envolvendo especificamente:

- a) Construção de bases de imagens óticas anotadas de minérios de ferro.
- b) Treinamento de modelos de aprendizagem de máquina e aprendizagem profunda para a segmentação de fases minerais em imagens de minérios de ferro.
- c) Validação dos modelos treinados.

3. METODOLOGIA

O presente trabalho foi realizado em quatro etapas:

- a) Estabelecimento de protocolo de preparação de seções polidas de minérios de ferro.
- b) Aquisição automática de imagens em microscópio ótico de luz refletida.
- c) Construção de bases de imagens anotadas de fases minerais em minérios de ferro.
- d) Desenvolvimento de modelos de aprendizagem profunda para o reconhecimento e segmentação semântica (técnica de *Deep Learning* que atribui rótulos semânticos a cada pixel de uma imagem) de fases em imagens óticas de minério de ferro utilizando o sistema arivis Cloud (Carl Zeiss Microscopy GmbH., 2023).

O minério de ferro utilizado veio de uma amostra da jazida Serrote do Breu. A mineralogia desse minério de ferro, conforme descrita por Neumann et al. (2014), compreende quartzo, magnetita, hematita, anfibólio (hastingsita), albita, biotita, calcita, goethita e caulinita, com menor clorita. A magnetita é o principal mineral de ferro, seguida pela hematita e por rara goethita. Uma seção polida de 30 mm de diâmetro da fração +212-300 µm foi empregada para a construção da base de dados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O modelo de Inteligência Artificial treinado para a segmentação semântica de fases em imagens óticas de minério de ferro obteve exatidão global superior a 95% no reconhecimento das fases (hematita, magnetita, quartzo e outros minerais de ganga), conforme mostrado na Figura 1. A Figura 1 apresenta a evolução da exatidão (*accuracy*) e do IoU médio, métricas utilizadas para avaliar os modelos treinados, durante as épocas do treinamento. Esse resultado destaca o potencial da técnica para auxiliar na avaliação rápida e precisa da composição mineralógica de amostras de minério de ferro.

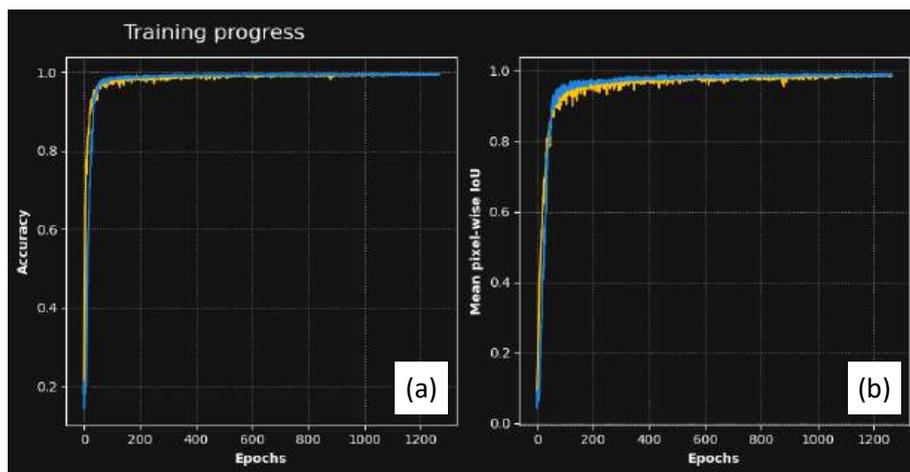


Figura 1: Métricas de avaliação do modelo: (a) evolução da exatidão (*accuracy*) e (b) do IoU médio durante as épocas do treinamento.

A criação de classes separadas para o quartzo e outros minerais de ganga durante as anotações das imagens é uma estratégia que se justifica pela similaridade entre o quartzo e o fundo da imagem (resina de embutimento), que poderia levar a erros de classificação como mostrado na Figura 2. Ao separar esses minerais em classes distintas, o modelo pôde aprender as características específicas de cada material, aprimorando sua capacidade de distinção entre eles. Nesse contexto, vale ressaltar que a dificuldade em separar o fundo de minerais transparentes é um problema clássico na análise de imagens de minérios que já foi estudado de forma mais aprofundada em trabalhos anteriores (NEUMANN & STANLEY, 2008; GOMES & PACIORNIK, 2012).

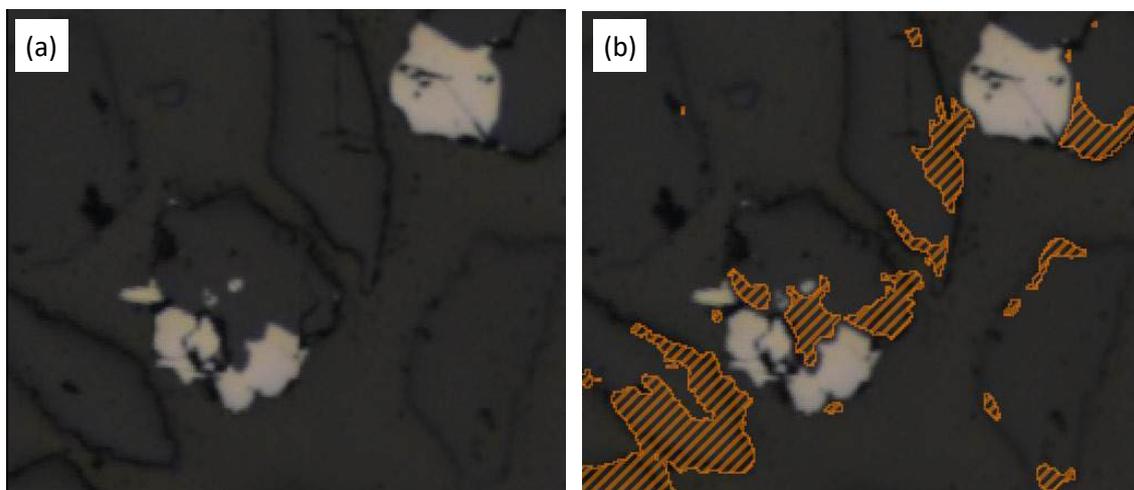


Figura 2: Detalhe de uma imagem (a) em que alguns grãos de quartzo não são totalmente identificados (b) pelo modelo devido à sua semelhança com o fundo (resina de embutimento).

É importante ressaltar que este estudo se baseou em um conjunto de dados específico de imagens de minério de ferro. O desempenho do modelo em outros tipos de minérios ou com imagens de qualidade inferior pode variar. Para aprimorar a generalização do modelo, seria interessante realizar estudos com conjuntos de dados maiores e com maior variabilidade.

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho apresentou o desenvolvimento de modelo de aprendizado profundo para a caracterização mineralógica de minério de ferro. O modelo foi treinado para a segmentação semântica de fases em imagens óticas de minério de ferro obteve exatidão global superior a 95% no reconhecimento das fases hematita, magnetita, quartzo e outros minerais de ganga. Esse

resultado demonstra o potencial da técnica para auxiliar na avaliação rápida e precisa da composição mineralógica de amostras de minério de ferro. Futuramente, essa ferramenta poderia ser integrada aos processos industriais, otimizando o controle de qualidade e a eficiência das operações de beneficiamento.

Entretanto, vale destacar que o desempenho do modelo pode variar ao ser aplicado a diferentes tipos de minérios ou imagens de qualidade inferior. Estudos futuros devem focar na ampliação e diversificação dos conjuntos de dados utilizados para o treinamento dos modelos, a fim de aprimorar sua capacidade de generalização e aplicação em um contexto mais amplo.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação tecnológica e à equipe do Laboratório Multiusuário de Caracterização Tecnológica do CETEM.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GOMES, O.D.M.; IGLESIAS, J.C.A.; PACIORNIK S.; VIEIRA, M.B. (2013). Classification of hematite types in iron ores through circularly polarized light microscopy and image analysis. *Minerals Engineering* 52: 191-197.

IGLESIAS, J.C.A.; AUGUSTO, K.S.; GOMES, O.D.M.; DOMINGUES, A.L.A.; VIEIRA, M.B.; CASAGRANDE, C.; PACIORNIK, S. (2018). Automatic characterization of iron ore by digital microscopy and image analysis. *Journal of Materials Research and Technology* 7(3): 376-380.

Carl Zeiss Microscopy GmbH. (2023). arivis Cloud [software]. www.apeer.com.

NEUMANN, R.; GOMES, O.D.M.; GALLART, R. (2014). Predicting iron ore products from core samples: integration of extended fields image analysis, automated mineralogy, and XRD/Rietveld method. In: *Process Mineralogy '14, 2014, Cape Town. Proceedings...* Falmouth: Minerals Engineering International, 2014. p. 1-17.

NEUMANN, R.; STANLEY, C.J. (2008). Specular reflectance data for quartz and some epoxy resins: implications for digital image analysis based on reflected light optical microscopy. In: *International Congress for Applied Mineralogy, 9, 2008, Brisbane. Proceedings...* Carlton: The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 2008, p. 703-706.

GOMES, O.D.M.; PACIORNIK S. Multimodal Microscopy for Ore Characterization. In: KAZMIRUK, V. (Ed). *Scanning Electron Microscopy*. London (UK): IntechOpen Ltd., 2012, p.313-335.

ESTÉREIS DE ROCHAS ORNAMENTAIS COMO POTENCIAL REMINERALIZADOR DO SOLO – PROTOCOLO AGRONÔMICO I

QUARRY WASTE FROM THE EXTRACTION OF ORNAMENTAL STONES AS A POTENTIAL SOIL REMINERALIZER - AGRONOMIC PROTOCOL I

Thárita Brandão Maurício

Aluna de Graduação em Engenharia de Minas, 7º período, Instituto Federal de Educação
Ciência e Tecnologia do Espírito Santo - IFES.

Período PIBIC/CETEM: agosto de 2023 a agosto de 2024

halitabm493@gmail.com.

Guilherme de Resende Camara

Orientador, Engenheiro Agrônomo, D.Sc.

g.camara@cetem.gov.br

RESUMO

A necessidade de reposição de nutrientes no solo para a manutenção e aumento da produção e da produtividade agrícola acarreta maior demanda de insumos. Nessa perspectiva, o uso dos estéreis gerados durante a lavra de rochas ornamentais, a partir da técnica de rochagem, podem servir como fonte alternativa de fertilização de solos, com menor custo e de fácil acesso aos produtores rurais. Com esta pesquisa objetivou-se analisar o potencial de uso agronômico de estéreis gerados na extração de rocha ornamental como remineralizador de solos, conforme protocolo agronômico inicial (incubação) vinculado a Instrução Normativa N° 05/2016, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. A metodologia utilizada segue o previsto e recomendado no 'Protocolo para avaliação da eficiência agronômica de remineralizadores de solo – primeira versão', da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Os resultados obtidos evidenciam o potencial agronômico do estéril analisado como remineralizador de solos, mediante especificações previstas na legislação, visto ter sido demonstrado que o produto se presta ao fim que se destina.

Palavras-chave: agrominerais; pó de rocha; economia circular; sustentabilidade; resíduos.

ABSTRACT

The need to replenish nutrients in the soil to maintain and increase agricultural production and productivity leads to a greater demand for inputs. From this perspective, the use of quarry waste generated in the ornamental stone production, can serve as an alternative source of soil fertilization, at a lower cost and with easier access for rural producers. This research aimed to analyze the potential agronomic use quarry waste generated in the ornamental stone production as a soil remineralizer, according to the initial agronomic protocol (incubation) linked to Normative Instruction No. 05/2016 of the Ministry of Agriculture, Livestock and Supply. The methodology used follows the provisions and recommendations of the Brazilian Agricultural Research Corporation's 'Protocol for assessing the agronomic efficiency of soil remineralizers - first version'. The results obtained show the agronomic potential of the quarry waste analyzed as a soil remineralizer, by the specifications set out in the legislation, since it has been demonstrated that the product is suitable for its intended purpose.

Key words: agrominerals; stone powder; circular economy, sustainability; waste.

1. INTRODUÇÃO

A cadeia produtiva do setor de rochas ornamentais brasileiras é amplamente reconhecida no cenário global, destacando-se tanto pelo seu significativo volume de produção e exportação, quanto pela aplicação de tecnologias avançadas na extração e beneficiamento desses materiais (ABIROCHAS, 2021a; 2021b). No entanto, esse potencial produtivo é acompanhado pela geração de estéreis/rejeitos, os quais são considerados como passivos ambientais.

Para conferir maior sustentabilidade e aderência aos princípios da Economia Circular e aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável estabelecidos pelas Nações Unidas, torna-se imperativo explorar alternativas viáveis para a utilização desses materiais. Uma abordagem promissora consiste na utilização desses como subprodutos para a cadeia do agronegócio, por meio da incorporação dos mesmos como insumos agrícolas, denominados neste contexto como Remineralizadores. Esses subprodutos desempenhariam um papel fundamental na fertilização do solo e na nutrição das plantas, aplicando a técnica conhecida como 'Rochagem' (CAMARA et al., 2021; 2024).

Para que os estéreis/rejeitos provenientes do setor de rochas ornamentais possam ser oficialmente reconhecidos como Remineralizadores, é necessário submetê-los a testes laboratoriais, ensaios agronômicos e registro, conforme especificados na Instrução Normativa nº 05, de 10 de março de 2016, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2016).

2. OBJETIVO

Com esta pesquisa objetivou-se analisar o potencial de uso agronômico de estéreis gerados na extração de rocha ornamental como remineralizador de solos, conforme protocolo agronômico inicial (protocolo agronômico I) disposto na Instrução Normativa (IN) Brasileira Nº 05, de 10 de março de 2016, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) (BRASIL, 2016).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Fase I: Etapa Laboratorial

Para a caracterização química e mineralógica (Análise Petrográfica), amostras da rocha de origem foram enviadas ao Centro de Tecnologia Mineral – Núcleo Regional do Espírito Santo (CETEM - NRES), e as análises seguiram o disposto na ABNT NBR 15845-1:2015, utilizando microscópio petrográfico de luz polarizada, modelo Axioskop 40 CARL ZEISS, marca ZEISS, em luz transmitida, seguindo os critérios propostos por Best (2003).

Todo o material entregue ao CETEM - NRES foi previamente cominuído pela empresa contratante. Foi realizada uma Análise Granulométrica por Peneiramento, após homogeneização, peneiramento e quarteamento do material seguindo metodologia adaptada de Góes et al (2010), sendo os resultados corroborados com o previsto na Instrução Normativa Nº 05/2016, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2016).

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 determinação da composição mineralógica das amostras foi realizada via Difração de Raios X (DRX), utilizando um Difratorômetro 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+ em software Bruker Diffraction 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).

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).

3.2 Fase II: Protocolo Agrônomico I

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 (média de 37.47% de areia grossa, 9,84% de areia fina, 7.97% de silte e 44.71% de argila).

Para a execução do proposto, foram testadas 3 diferentes dosagens do pó de rocha (0.00, 120.00 gramas e 160.00 gramas, o que corresponde ao volume de aplicação de zero, 13 e 20 toneladas por hectare, respectivamente, aqui denominadas de D0, D1 e D2, em 3 repetições. Os tratamentos, aqui denominados de T1 (D0), T2 (D1) e T3 (D2) estão descritos na tabela a seguir (Tabela 1):

Tabela 1: Descrição dos tratamentos analisados durante o teste do potencial remineralizador por Incubação.

TRATAMENTO	CÓDIGO	DESCRIÇÃO
T1	D0	SOLO ARGILOSO + DOSE DO POTENCIAL REMINERALIZADOR EM 0 t/ha.
T2	D1	SOLO ARGILOSO + DOSE DO POTENCIAL REMINERALIZADOR EM 13 t/ha.
T3	D2	SOLO ARGILOSO + DOSE DO POTENCIAL REMINERALIZADOR EM 20 t/ha.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Cada tratamento é composto por um vaso plástico contendo 10 kg de solo. A umidade do solo de cada tratamento foi mantida em 80% da capacidade de campo. Em todos os vasos foi mantido uma pequena abertura nas sacolas plásticas para a troca de gases com o meio.

De cada tratamento foram retirados 300 g de solo, em três repetições, a cada 30 dias, durante 150 dias, totalizando 6 épocas de avaliação (0, 30, 60, 90, 120 e 150 dias após a aplicação, aqui denominadas de EA0, EA30, EA60, EA90, EA120 e EA150). No total, foram realizadas 54 análises de solo. Nesta etapa, para cada época de avaliação, foram realizadas análises do solo compostas por: análise de rotina (teores de Calcio, Magnésio, Alumínio trocáveis, Fósforo e Potássio disponíveis, Acidez total, potencial hidrogeniônico, saturação por bases, saturação por Alumínio, soma de bases trocáveis e capacidade de troca catiônica a pH 7,0); análise de micronutrientes (Ferro, Cobre, Zinco, Manganês) e análise de fósforo remanescente (Prem). As análises do solo foram realizadas pelo Laboratório de Solos da Universidade Federal do Espírito Santo, campus Alegre, credenciado e certificado junto a Embrapa Solos, provedora do Programa de Análise de Qualidade de Laboratórios de Fertilidade - PAQLF. Desta forma, ao final do período de incubação, foi possível compreender a reatividade do material, ou seja, se o mesmo libera nutrientes ao sistema solo-planta e (ou) se altera, positivamente, variáveis de importância do solo.

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).

Para fins de utilização da rocha analisada neste estudo como remineralizador destinado a agricultura, os resultados obtidos foram analisados e comparados com as regras sobre definição, classificação, especificações, garantias e tolerâncias previstas na Instrução Normativa MAPA nº 5, de 10 de março de 2016 (BRASIL, 2016).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Fase I: Etapa Laboratorial

O potencial remineralizador (PR) em estudo apresentou coloração cinza escura, de estrutura acamadada e textura argilosa. Os principais minerais constituintes são: sericita (58%), quartzo (25%), opacos (10%), óxido/hidróxido de ferro (3%), carbonato (1%), feldspato potássico (1%), sendo caracterizado como um Varvito do Grupo Itararé, comercialmente denominado de Ardósia.

Para realização da Análise Granulométrica por Peneiramento foram utilizados 982,97g do pó de rocha em estudo. Deste volume, 100% das partículas foram passantes na peneira ABNT 4, 83,66% passantes na peneira ABNT 7 e 23,14% passantes na peneira ABNT 20. Estes resultados nos permitem confirmar que o material está de acordo com a faixa granulometria denominada FARELADO, prevista na IN 05/2016.

A composição química obtida por FRX apresentou como principais elementos: SiO₂ (60,40%), Al₂O₃ (17,70%), Fe₂O₃ (5,89%), MgO (4,64%), K₂O (3,47%), Na₂O (2,12%), CaO (1,34%), TiO₂ (0,88%), SO₃ (0,27%), perda por calcinação de 2,92% e soma de bases equivalente a 9,45%. De acordo com o exposto, nota-se que o material em estudo é composto majoritariamente por Sílica (SiO₂), contudo este resultado não se refere a chamada 'Sílica Livre', a qual foi analisada para atendimento ao proposto na IN mediante DRX e Análise de Rietveld.

A composição mineralógica encontrada no material após análise de DRX e a porcentagem dos minerais calculados pelo método de Rietveld, foram: quartzo (17,96%), albita (23,56%), muscovita (27,47%), microclina (9,20%), clorita (13,59%), caulinita (1,11%), dolomita (1,96%) e outros (5,15%). Os resultados obtidos na difração corroboram com os resultados obtidos na análise petrográfica. Quanto ao teor de SiO₂ livre, o material em análise apresenta valor inferior a 25%, estando em conformidade com o previsto na legislação.

O PR apresenta natureza alcalina, com potencial hidrogeniônico equivalente a 8,48. A composição química obtida através do teste de solubilização do apresentou como resultado os seguintes elementos: SO₄ (122,00 mg/L), Na (8,70 mg/L), Cl (4,75 mg/L), Ba (0,19 mg/L), Zn (0,08 mg/L), Fe (0,06 mg/L), Cr (0,04 mg/L), Se (0,04 mg/L), Mn (0,003 mg/L), Al (< 0,04 mg/L), As (< 0,02 mg/L), Cu (< 0,02 mg/L), Hg (< 0,02mg/L), Pb (< 0,02 mg/L), Ag (< 0,001 mg/L) e Cd (< 0,003 mg/L).

Todos os resultados obtidos nesta etapa laboratorial permitem concluir que o material possui potencial de uso como remineralizador de solos agrícolas, visto atender todas as especificações, garantias e tolerâncias previstas na Instrução Normativa MAPA N° 05, de 10 de março de 2016 (BRASIL, 2016).

4.2. Fase II: Protocolo Agrônomico I

Em função do volume de informações, tabelas e gráficos geradas nesta fase, relacionadas as 17 variáveis agrônomicas avaliadas a cada 30 dias, durante os 150 dias de incubação, e com o intuito de auxiliar na apresentação dos resultados e discussão, foi confeccionada uma tabela que demonstra para quais variáveis analisadas o material em estudo apresenta potencial agrônomico de utilização (Tabela 2).

Tabela 2: Potencial agrônômico dos diferentes tratamentos em função das variáveis do solo analisadas.

TRATAMENTO	DESCRIÇÃO	VARIÁVEL ANALISADA							
		pH	P	K	Na	Ca	Mg	Fe	Cu
T1	Testemunha (D0)	-	-	-	-	-	-	-	-
T2	PR (D1)	•	•	-	•	•	•	•	•
T3	PR (D2)	•	•	-	•	•	•	•	•
		Zn	Mn	H+Al	SB	T	V	Prem	
T1	Testemunha (D0)	-	-	-	-	-	-	-	-
T2	PR (D1)	•	•	•	•	•	•	•	•
T3	PR (D2)	•	•	•	•	•	•	•	•

• = indica a capacidade do potencial remineralizador em estudo (PR) em melhorar a variável do solo analisada, quando comparado a testemunha.

A capacidade do potencial remineralizador em melhorar a variável do solo analisada, quando comparado a testemunha, foi determinada após análise estatística por Scott-Knott a 5% de probabilidade de erro, sendo considerado como positivos os resultados que apresentaram diferenças quantitativas significativas entre os diferentes tratamentos em estudo.

O presente material atende as premissas inerentes ao ensaio agrônômico de incubação e os resultados obtidos permitem concluir que o potencial remineralizador em estudo possui a capacidade de alterar, positivamente, duas ou mais variáveis geoquímicas do solo.

5. CONCLUSÃO

O material em análise nesta pesquisa, de classificação petrográfica Varvito (Grupo Itararé), comercialmente denominado Ardósia, atende a todos os requisitos mínimos e máximos dispostos na IN MAPA N° 05/2016, tanto com relação às especificações de natureza física, quanto químicas e quanto ao seu potencial agrônômico em testes de incubação. Recomendações de registro e uso do material como remineralizador de solos agrícolas carece de testes de potencial agrônômico em casa de vegetação ou a campo, objetivando demonstrar, definitivamente, que o produto se presta ao fim que se destina.

6. AGRADECIMENTOS

Ao Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq, a empresa Alto Vale Mineração e ao meu orientador, Guilherme de Resende Camara.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

BEST, M.G. Igneous and metamorphic petrology. Blackwell Publishing Company: Malden - USA, e.2, 2003. 758p.

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.

CAMARA, G.R.; FAITANIN, B.X.; SILVEIRA, L.L.L.; CHIODI FILHO, C.; SANTOS, E.S. Utilização de rochas ornamentais ricas em minerais potássicos como fonte alternativa de insumo agrícola via rochagem - Parte I. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, vol. 30, 71p. 2021.

CAMARA, G.R.; SANTOS, E.S.; SILVEIRA, L.L.L. Remineralizadores de solos: avaliação da conformidade frente à legislação e propostas para sua melhoria. Série Rochas e Minerais Industriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, vol. 35, 83p. 2024.

GÓES, M.A.C.; LUZ, A.B.; POSSA, M.V. Amostragem. In: Tratamento de minérios, 5.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. Cap.2. 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, vol. 2, p.65-71, 1969.

VIDROS PRODUZIDOS COM REJEITOS DO BENEFICIAMENTO DE ROCHAS ORNAMENTAIS

GLASSES PRODUCED WITH REJECTS FROM THE PROCESSING OF ORNAMENTAL STONES

Thana Milena Lino Sabino

Aluno de Graduação da Engenharia de Minas 8º período
Instituto Federal do Espírito Santo
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: Setembro de 2023 a agosto de 2024
thana.milena.l@gmail.com

Monica Castoldi Borlini Gadioli

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

Mariane Costalonga de Aguiar

Coorientadora, Química, D.Sc.
maguiar@cetem.gov.br

Michelle Pereira Babisk

Coorientadora, Física, D.Sc.
michellebabisk@hotmail.com

RESUMO

O setor de rochas ornamentais brasileiro é um destaque no cenário mundial. No entanto, a etapa de beneficiamento nas indústrias de rochas ornamentais gera grandes quantidades de rejeitos finos anualmente. O objetivo deste trabalho foi produzir vidros ao chumbo utilizando os rejeitos do beneficiamento de rochas ornamentais, especificamente quartzito, provenientes do tear multifio, visando contribuir com a economia circular, aproveitando materiais que seriam descartados, e transformando-os em produtos de valor agregado. Foram produzidos vidros ao chumbo com resíduos de rochas ornamentais utilizando-os como fonte de sílica. A técnica utilizada para a fabricação dos vidros foi a de fusão/resfriamento utilizando cadinhos de alumina. A temperatura máxima do processo foi de 1500°C com um tempo de 3 horas. Após a fusão/resfriamento, os vidros foram resfriados por inércia do forno e caracterizados por meio de fluorescência de raio-X (FRX) e difração de raio-X (DRX). Os resultados mostraram que o rejeito de quartzito é um excelente substituto da areia na produção de vidros, proporcionando uma alternativa sustentável que reduz os impactos ambientais associados à extração de areia e contribui para a economia circular. A utilização desses rejeitos não só minimiza a deposição de resíduos no meio ambiente, mas também promove a sustentabilidade no setor de rochas ornamentais.

Palavras-chave: rochas ornamentais; rejeitos; vidro.

ABSTRACT

The Brazilian ornamental stone sector is a highlight on the world stage. However, the processing stage in the ornamental stone industries generates large amounts of fine waste annually. The objective of this work was to produce lead glass using waste from the processing of ornamental stones, specifically quartzite, from the multiwire gangsaw, aiming to contribute to the circular economy, using materials that would otherwise be discarded, and transforming them into value-added products. Lead glasses were produced with ornamental stone wastes using them as a source of silica. The technique used to manufacture the glasses was melting/cooling using alumina crucibles. The maximum process temperature was 1500°C with a time of 3 hours.

After melting/cooling, the glasses were cooled by furnace inertia and characterized using X-ray fluorescence (XRF) and X-ray diffraction (XRD). The results showed that quartzite waste is an excellent substitute for sand in glass production, providing a sustainable alternative that reduces the environmental impacts associated with sand extraction and contributes to the circular economy. The use of this waste not only minimizes the deposition of waste in the environment, but also promotes sustainability in the ornamental stone sector.

Keywords: ornamental stones; waste; glass.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos 20 anos, o desempenho do Brasil no mercado internacional de rochas ornamentais tem acompanhado, ou até mesmo superado, o dos outros grandes novos players do setor. Segundo a Associação Brasileira de Rochas Ornamentais (ABIROCHAS, 2024), o Brasil é o 4º maior produtor mundial de rochas ornamentais e o 5º maior exportador. No primeiro quadrimestre de 2024, as exportações brasileiras do somaram US\$ 384,8 milhões e 639,6 mil t (ABIROCHAS, 2024).

Devido à alta produção de rochas ornamentais no país, milhões de toneladas de estéreis e rejeitos de rochas ornamentais são produzidas anualmente. As distintas etapas de produção da indústria geram perdas significativas. Somente no desdobramento dos blocos em chapas, cerca de 40 % do material é perdido em forma de rejeitos de serragem, isso sem levar em conta o volume de estéril gerado nas jazidas durante a extração do material rochoso das bancadas. (VIDAL; AZEVEDO; CASTRO, 2014).

Uma solução visando um modelo produtivo é a economia circular. Na economia circular, os materiais são reutilizados, recuperados e reciclados objetivando um ciclo fechado e resíduo zero, minimizando o depósito no meio ambiente e, evitando efeitos ambientais negativos. (FOSTER, et al. 2016). Uma alternativa para a diminuição desses rejeitos é seu aproveitamento na fabricação de outros materiais como vidros, por exemplo (OLIVEIRA et al. 2023; BABISK et al. 2019).

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi produzir vidros ao chumbo utilizando os rejeitos de rochas ornamentais, especificamente quartzito, provenientes do tear multifio, visando contribuir com a economia circular, aproveitando materiais que seriam descartados, e transformando-os em produtos de valor agregado.

3. METODOLOGIA

Neste estudo, rejeitos de rochas ornamentais foram empregados na formulação de vidros ao chumbo como substituto da areia, que é tradicionalmente usada na indústria como fonte de sílica (SiO_2). Os rejeitos coletados provenientes do beneficiamento de rochas ornamentais, denominado como quartzito, foi coletado em uma empresa em Cachoeiro de Itapemirim-ES. Os rejeitos coletados foram secos em estufa a 110°C por 24h, para retirada de água residual. Posteriormente foram resfriados naturalmente, resultando em pós secos próprios para utilização na produção do vidro. Além dos rejeitos, foram usados reagentes químicos de pureza analítica (P.A.) para ajustar a composição dos vidros ao chumbo: carbonato de cálcio (CaCO_3), monóxido de chumbo (PbO) e carbonato de sódio (Na_2CO_3).

3.1 Caracterização dos Rejeitos e do Vidro Produzido

A caracterização dos rejeitos e do vidro produzido foram realizadas por meio da fluorescência de raios-X (FRX) e difração de raios-X (DRX).

Os teores apresentados na análise de FRX foram determinados por análise semiquantitativa (standardless) em espectrômetro por fluorescência de raios-X Bruker, modelo S2 Ranger. Para a determinação da perda por calcinação – PPC foi utilizado o forno mufla INTI modelo FL1300/20.

A análise de DRX foi determinada pelo método do pó. Foram coletados em um equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co K α (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 5 a 80° 2 θ .

3.2 Ensaio

Para a produção do vidro, foram misturados em um cadinho de alumina: rejeito de rocha ornamental (quartzito), óxido de chumbo (PbO), óxido de potássio (K₂O), óxido de sódio (Na₂O) e óxido de cálcio (CaO). Posteriormente, o cadinho com a mistura foi colocado em um forno de alta temperatura.

O forno foi aquecido da temperatura ambiente até 500°C a uma taxa de aquecimento de 2°C/min e manteve-se a essa temperatura durante 60min. Novamente, a temperatura do forno foi aumentada para 1000°C, a uma taxa de temperatura de 5°C/min, permanecendo a 1000°C por 120 min. Por fim, a temperatura do forno foi novamente aumentada para 1500°C, a uma taxa de aquecimento de 3°C/min, e ficou nesse patamar por 180 min. Ao fim dos aquecimentos, o forno foi resfriado para temperatura de 30°C a uma taxa de resfriamento de 10°C/min.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do Rejeito

A Tabela 1 apresenta a composição química do rejeito de rocha ornamental. É possível observar a presença majoritária da sílica (SiO₂), com 97,90% no rejeito de quartzito. Esse é principal óxido formador de vidros silicatos e, portanto, dos vidros ao chumbo. Esse resultado confirma a eficiência desses rejeitos como fornecedor de sílica em substituição à areia (BABISK et al. 2023).

Tabela 1: Composição do rejeito de quartzito.

Rejeito	Composição química (%)					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CoO	*PPC
Multifio	98	0,711	0,332	0,278	0,024	0,68

A Figura 1 apresenta o difratograma de raios-X do rejeito de quartzito. Nota-se a presença integralmente dos picos do quartzo, que é a forma cristalina da sílica (SiO₂), o que comprova e corrobora com a literatura sobre a descrição do quartzito ser formado quase inteiramente por quartzo.

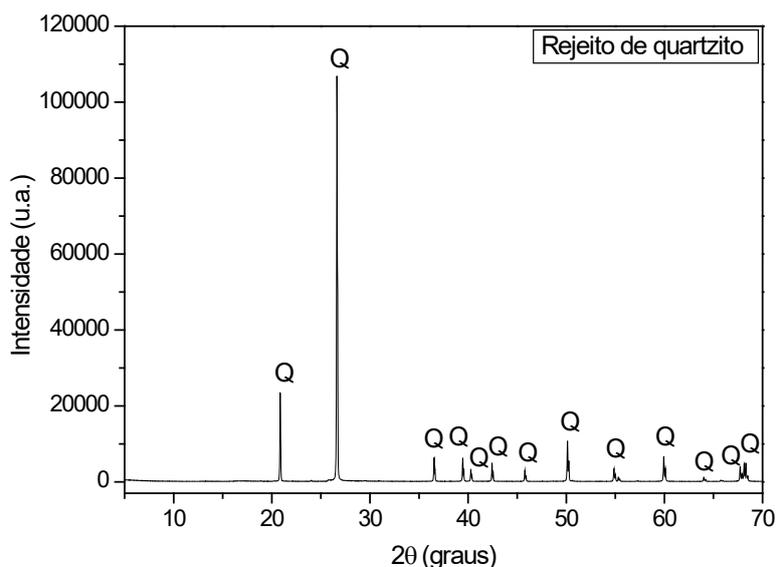


Figura 1: Difratoograma de raios-X do rejeito de quartzito.
Q = Quartzo

4.2 Caracterização dos Vidros Produzidos

A Figura 2 apresenta o vidro ao chumbo produzido com o rejeito de quartzito. Nota-se que o vidro apresentou coloração azulada, que pode estar associado ao óxido de cobalto encontrado no rejeito de quartzito mesmo que em pequena porcentagem. De acordo com Silva e Filgueiras (2023), os íons de cobalto formam um composto de coordenação com os oxigênios dos íons silicato, originando a cor azul.



Figura 2: Imagem do vidro ao chumbo produzido com o rejeito de quartzito.

A Tabela 2 apresenta a composição química dos vidros produzidos com o rejeito de rocha ornamental, desenvolvidos a partir das proporções das matérias-primas utilizadas, incluindo os reagentes e seus rejeitos associados. Os resultados obtidos foram confirmados por meio de caracterizações por DRX e FRX dos rejeitos de quartzito.

Tabela 2: Composição química do vidro produzido com rejeito de quartzito.

Material	Composição química (%)										
	SiO ₂	PbO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	As ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	Outros
Vidro	52,9	21,9	10,9	6,1	4	2,6	0,5	0,2	0,1	0,1	0,7

A Figura 3 apresenta o difratograma de raios-X do vidro produzido. Nota-se que não há presença de picos cristalinos. A banda amorfa em torno de 27° , que é o pico de maior intensidade de sílica (SiO_2) (BABISK et al. 2023), caracteriza o vidro como amorfo, pois ele não apresenta ordem de longo alcance em seu arranjo atômico.

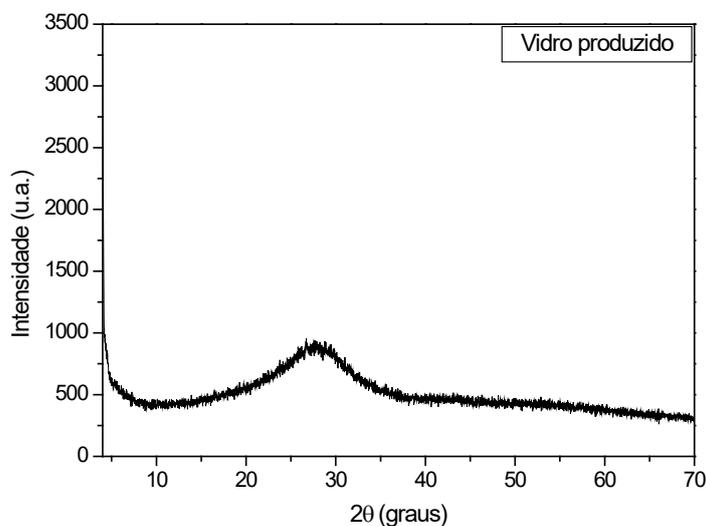


Figura 3: Difratograma de raios-X do vidro produzido com rejeito de quartzito.

5. CONCLUSÃO

Os resultados mostram a viabilidade da utilização dos rejeitos de rochas ornamentais no desenvolvimento de vidros ao chumbo. O uso desses rejeitos (quartzito) são excelentes substitutos da areia na fabricação de vidros, pois eles favorecem a fusão durante o processo produtivo. Além de mitigar os impactos ambientais e preservar a matéria-prima areia, o uso desses rejeitos não só contribui para a economia circular ao reintegrar resíduos no ciclo produtivo, mas também fortalece a sustentabilidade da indústria do vidro.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (processo nº 124969/2023-8) pela bolsa concedida, as minhas orientadoras Monica Castoldi Borlini Gadioli e Mariane Costalonga de Aguiar.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIROCHAS – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. Exportações / Importações Brasileiras. (Informe n. 01/2024). Disponível em: < <http://www.abirochas.com.br> > Acesso em: 11 Jul. 2024.

BABISK, M.P.; GAVA, V.B.; SAMPAIO, J.A.; TABELINI, D.B.; GARDIOLI, M.C.B.; VIEIRA, Carlos Maurício Fontes. Desenvolvimento de vidros ao chumbo contendo resíduos de rochas ornamentais. OBSERVATORIO DE LA ECONOMÍA LATINOAMERICANA, vol. 21, p. 25100-25113. 2023.

CHIODI FILHO, C. Balanço das exportações, importações e consumo interno brasileiro de rochas ornamentais em 2018. Brasília: ABIROCHAS, 2019. (Informe n. 01/2019).

OLIVEIRA, D.B.C.; BABISK, M.P.; DE AGUIAR, M.C.; GADIOLI, M.C B.; FELIPE, E.S. Development of Lead Crystal Glasses Using Ornamental Stone Waste. RGSA (ANPAD), vol. 18, p. 04423. 2023.

FOSTER, A.; ROBERTO, S. S.; IGARI, A. T. **Economia circular e resíduos sólidos: uma revisão sistemática sobre a eficiência ambiental e econômica.** Encontro internacional sobre gestão empresarial e meio ambiente, São Paulo, 2016.

SILVA, W. T.; FILGUEIRAS, C. A. L. **O vidro e sua importância na vida e na química.** Quim. Nova, Vol. 46, No. 5, 491-501, 2023.

VIDAL, W.H.; DE AZEVEDO, H.C.A.; CASTRO, N.F. **Tecnologia de Rochas Ornamentais: Pesquisa, Lavra e Beneficiamento,** Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Rio de Janeiro, 2014.

ADSORÇÃO DE GASES POR PALYGORSKITA

GAS ADSORTION BY PALYGORSKITE

Victor Hugo Lopes dos Reis da Rocha

Aluno de Graduação de Química com Atribuições Tecnológicas, 5º período, UFRJ

Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: março de 2023 a julho de 2024

victorhugolopesrr@gmail.com

Luiz Carlos Bertolino

Orientador, Geólogo, D.Sc.

lcbertolino@cetem.gov.br

Andresa Viana Ramos

Coorientadora, Engenheira de Agronegócios, D.Sc.

andresa@pent.coppe.ufrj.br

RESUMO

Membranas poliméricas são materiais sintéticos, muitas vezes de baixo custo, que possuem diversas aplicações, sendo uma delas as suas capacidades de interação estrutural e composicional a partir de sua superfície, como interação por carga, diretamente dependente da composição química da membrana. A palygorskita é um argilomineral de fórmula química $(Mg,Al)_5Si_8O_{20}(OH)_2 \cdot 4H_2O$, com grande capacidade de troca catiônica, área superficial e as substituições isomórficas de Si^{4+} por íons trivalentes e Al^{3+} por cátions bivalentes conferem uma carga parcialmente negativa em sua superfície, possuindo então potencial como aditivos a composição de membranas poliméricas, exatamente pela possibilidade interações superficiais. As amostras, provindas de jazidas de Guadalupe (PI) e previamente beneficiadas, analisadas a partir de aproximadamente 460 mg, tiveram suas capacidades adsorptivas relativas a um grupo de gases testados determinadas através dos coeficientes de sorção respectivos, calculados através do modelo descrito por Rezende (2016), seguindo um processo em duas câmaras, uma para adsorção e coleta de dados e outra para controle, em tempo suficiente para que se atingisse o equilíbrio em ambas as câmaras. Caracterizações estruturais e composicionais tais como Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva acoplada (MEV-EDS) também foram realizadas para cada amostra. Os resultados confirmam as variações composicionais esperadas de cada amostra, mas as relações estrutura-composição e adsorção devem ser mais profundamente estudadas.

Palavras-chaves: palygorskita; adsorção de gases; membranas poliméricas.

ABSTRACT

Polimeric membranes are synthetic materials, often of low cost, that have many applications, being one of them its capacity of compositional and structural interactions from its surface, such as charges interaction, directly dependent of the membrane's chemical composition. Palygorskite is a clay mineral with chemical formula $(Mg,Al)_5Si_8O_{20}(OH)_2 \cdot 4H_2O$, with high cationic exchange capacity, specific area and the isomorphic substitutions of Si^{4+} for trivalent ions and Al^{3+} for bivalent ions gives the surface a partial negative charge, therefore having potential as additives in membranes' chemical composition, exactly because of that possibility of surface interaction. The samples, coming from Guadalupe (PI) previously beneficiated, analyzed with approximately 460 mg, had their adsorption capacities, with respect to a group of tested gases, determined by the respective adsorption coefficients, calculated with the model described by Rezende (2016), followed by a two-chamber process, one for adsorption and data collection, and other for control in sufficient time for the equilibrium in both chambers.

Structural and compositional characterizations such as X-Ray Diffraction (XRD), X-Ray Fluorescence (XRF) and Scanning Electron Microscopy with accoupled Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS) were also done for each sample. The results confirm the compositional variations expected of each sample, but the structure-composition and adsorption relations must be further studied.

Keywords: palygorskite; gas adsorption; polimeric membranes.

1. INTRODUÇÃO

Membranas poliméricas correspondem a um método de adsorção e separação de gases com fabricação simples e menor custo energético comparadas aos demais métodos, além de uma funcionalidade otimizada sendo então muito utilizadas atualmente (HABIB et al., 2020). Suas propriedades adsortivas são de grande interesse, especialmente em sistemas sólido-gás onde ocorre a adsorção. Esta é uma agregação por interações físicas entre a superfície da membrana e as moléculas do gás, que poderão ou não atravessar a composição da membrana depende das características desta. Este e outros processos resultantes das características da membrana são influenciados pela composição do material, que pode ter suas capacidades adsortivas manipuladas com a presença de aditivos.

A palygorskita é um argilomineral de composição química $(Mg,Al)_5Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot 4H_2O$, com caráter fibroso pertencente ao grupo dos filossilicatos do tipo 2:1, sendo então um silicato de magnésio hidratado. Sua estrutura se caracteriza por camadas de óxidos octaédricos de magnésio entre camadas tetraédricas de sílica (Rodrigues, 2023). Importantes características provém de suas substituições isomórficas, onde íons Si^{4+} são substituídos por outras espécies catiônicas trivalentes como Al^{3+} e Fe^{3+} que por sua vez são substituídas por espécies bivalentes Mg^{2+} e Fe^{2+} gerando assim uma carga parcial negativa em sua superfície, além de sua capacidade de troca catiônica média de 30 a 50 meq $100g^{-1}$ (HE et. al, 2018). Estas características apontam a palygorskita, um bem natural, como um potencial agente aditivo a membranas poliméricas.

2. OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a adsorção dos gases hidrogênio (H_2), nitrogênio (N_2), dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), propano (C_3H_8) e propeno (C_3H_6) pelas amostras do argilomineral palygorskita providas de Guadalupe (PI) e caracterizá-las através dos ensaios de CTC, DRX, FRX e MEV-EDS com intuito de que estas sejam aplicadas como aditivos para melhoria da sorção de membranas poliméricas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estudadas neste trabalho seis amostras de palygorskitas provenientes da região de Guadalupe (PI), previamente beneficiadas com granulometria entre 20 e 44 μm . Estas passaram primeiramente por um ensaio de adsorção afim de obter seus coeficientes de sorção e, posteriormente, foram identificadas e caracterizadas por Capacidade de Troca Catiônica (CTC), Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Energia Dispersiva acoplada (MEV-EDS).

Todo o processo de adsorção ocorreu após um preparo das palygorskitas já beneficiadas, as quais foram secas em estufa a $60^\circ C$ alguns minutos antes para retirada de umidade. Então utilizados aproximadamente 460 mg de amostra individualmente estas eram alocadas em uma instrumentação composta por duas câmaras (um controle, pré-câmara e uma para sorção), dois detectores, um sistema de válvulas para controle e saída dos gases e um banho constante em $30^\circ C$ foi previamente preparada. O esquema geral da instrumentação está ilustrado na Figura 1. Antes da injeção do gás desejado, ambas as câmaras eram despressurizadas lentamente e o gás desejado era então alimentado ao sistema de válvulas e direcionado até as câmaras. O processo se deu de forma a manter ambas a uma pressão de 3 bar inicialmente e, na câmara de sorção, a

adsorção do gás pela palygorskita em questão provocava uma queda na pressão interna que era traduzida pelo detector. A queda e estabilização da pressão era monitorada por um período, pouco mais de um dia, e os gráficos de pressão *versus* tempo como ilustrado na Figura 2 eram obtidos.

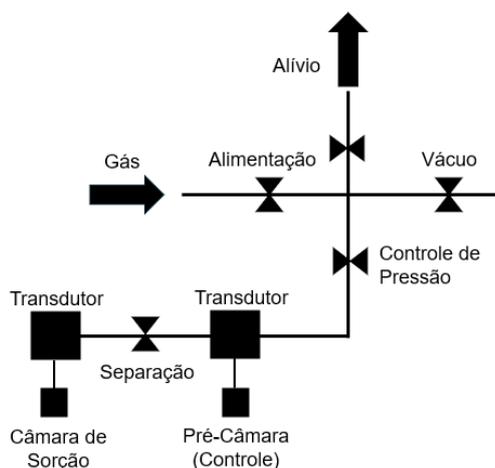


Figura 1: Esquema da instrumentação utilizada para medição da curva pressão *versus* tempo.

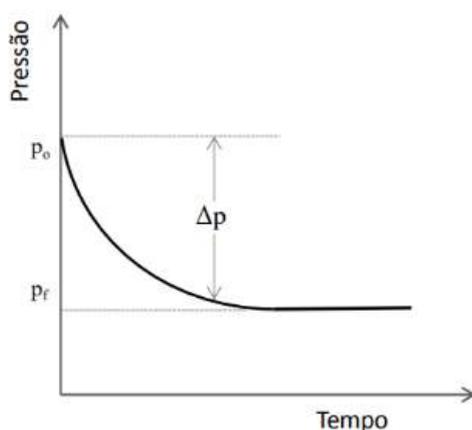


Figura 2: Representação da queda de pressão na câmara (REZENDE, 2016).

A partir destas e de outras informações e características da amostra, era possível identificar a variação da pressão interna da câmara e a pressão em que o equilíbrio era atingido, a qual se mantinha aproximadamente constante pelo resto da análise. Por fim, os coeficientes de sorção eram calculados a partir do método matemático descrito por Rezende (2016) representado na Equação 1.

$$S = \frac{V_{gás(CNTP)}}{V_{pl} \cdot P_f} = \frac{\Delta P \cdot V_{sist} \cdot T_{CNTP}}{T_{sist} \cdot P_{CNTP}} \cdot \frac{\rho_{pl}}{m_{pl}} \cdot \frac{1}{P_f} \quad (1)$$

As caracterizações das amostras seguiram o método do azul de metileno baseado no padrão ASTM C837 (2009) para a CTC. Para o DRX, foi seguido o método com pó com uso do equipamento Bruker-AXS D8 Advanced Eco com radiação Cu K α 40 (kV/25mA). Para FRX, fundente tetraborato de lítio 6,0 g com razão 1:10 amostra:fundente e desmoldante iodeto de lítio 0,1 g utilizando-se de pastilhas fundidas analisadas com fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) (modelo axios Max Panalytical 1100 °C) e fusões em cadinhos de platina posteriormente com amostras secas para pesagem (PPC 1g, TGA modelo

701 Leco a 1000°C). Para MEV-EDS, foi utilizado o equipamento ZEISS Gemini 1 Sigma 300 VP acoplado a dois EDS Bruker XFlash 6160 operado a abertura de 30 µm (15 kV) e distância de trabalho de 8 mm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Então, com os ensaios experimentais os coeficientes de sorção respectivos a cada gás foram calculados e estão descritos na Tabela 1. Os padrões de difração de cada amostra também foram determinados e estão representados na Figura 3.

Tabela 1: Relação entre os coeficientes de sorção (g/g) de cada amostra com seus respectivos gases testados.

Amostras	Coeficientes de Sorção (g/g)					
	H ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
P-01	0,001	0,009	0,341	0,062	0,568	0,567
P-02	0,001	0,003	0,026	0,038	0,298	0,182
P-03	0,003	0,035	0,494	0,01	0,315	0,467
P-04	0,004	0,085	0,483	0,02	0,642	0,538
P-05	0,158	0,158	0,079	0,132	0,579	0,289
P-06	0,002	0,009	0,241	0,049	0,613	0,723

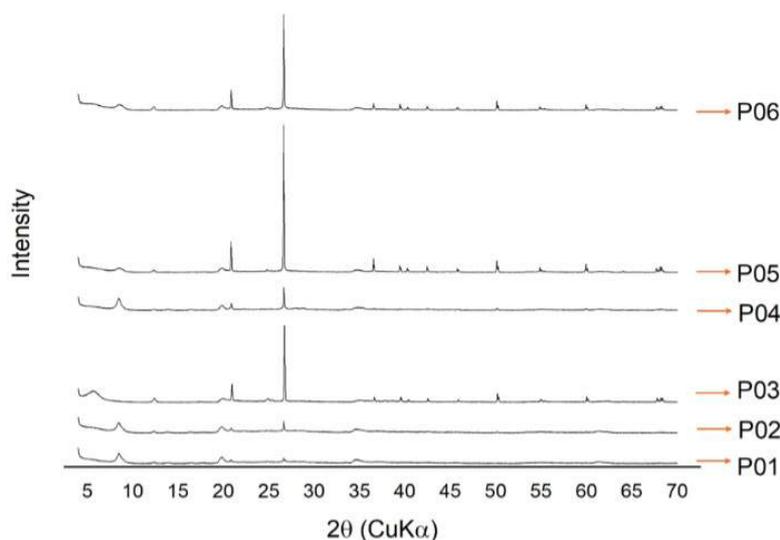


Figura 3: Difratomogramas das amostras de palygorskitas obtidas por DRX.

É possível observar a partir dos difratogramas comparados as variações composicionais e estruturais entre as amostras, o que é esperado pela origem de jazidas distintas, sendo também o fator que possibilita as variações entre suas capacidades adsorptivas. Estão presentes mais intensamente os picos referentes a quartzo (SiO₂) e palygorskita ((Mg,Al)₅Si₈O₂₀(OH)₄.4H₂O). Picos menos intensos relacionados a caulinita (Al₂(Si₂O₅)(OH)₄) também são identificados em todas as amostras, além da pequena presença de barita (BaSO₄) nas amostras P04, P02 e P01. A amostra P03 possui picos característicos do mineral montmorillonita referente a bentonita ((Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂.xH₂O). Os resultados são também apoiados pelas análises de FRX, descrita na Tabela 2.

Tabela 2: Análises químicas por FRX das amostras de palygorskita.

Analito (%)	Al₂O₃	CaO	Fe₂O₃	MgO	K₂O	Na₂O	TiO₂	SiO₂	PPC*
P - 01	16,4	0,36	9,6	4,7	3,9	nd	0,71	55,2	8,5
P - 02	15,5	0,16	8,9	4,5	3,0	0,24	0,74	57,9	8,6
P - 03	14,3	0,26	6,5	2,1	4,5	nd	1,2	63,8	7,0
P - 04	13,7	0,27	11,5	4,9	1,8	nd	0,72	57,8	8,2
P - 05	11,9	0,19	6,3	2,4	2,3	nd	0,73	69,7	5,6
P - 06	13,2	0,23	6,5	2,6	2,3	nd	0,83	67,6	6,1

*perda por calcinação.

5. CONCLUSÃO

As análises para identificação dos coeficientes de sorção das amostras de palygorskitas estudadas juntamente com os ensaios de caracterização e identificação de CTC, DRX, FRX e MEV-EDS foram satisfatórias e indicaram o potencial destas amostras como agentes de sorção. Suas variações estruturais e composicionais foram identificadas, contudo, a relação estrutura-composição com suas capacidades adsorptivas deve ser aprofundada por estudos futuros através de demais métodos de caracterização.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Orientador Luiz Carlos Bertolino, a Coorientadora Andresa Ramos, a infraestrutura laboratorial e pessoal do CETEM, a infraestrutura laboratorial do Centro de Excelência em Gás Natural, ao Instituto de Química da UFRJ pela formação acadêmica, ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e sua contribuição financeira e ao PIBIC.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

HABIB, N. et al. Development of highly permeable and selective mixed matrix membranes based on Pebax® 1657 and NOTT-300 for CO₂ capture. *Separation and Purification Technology*, vol. 234, p. 116101, 2020.

HE, Dengliang et al. Adsorption properties and mechanism of purified palygorskite on methylene blue. *Arabian Journal of Geosciences*, vol. 11, p. 1-13, 2018.

REZENDE, C.G.F. Sorção de Propano e Propeno em Membrana de Poliuretano Contendo Nanopartículas de Prata. Doctorate Dissertation, UFRJ/COPPE, Rio de Janeiro, Brazil, 2016.

RODRIGUES, Patricia Viana et al. Adsorption of glyphosate by palygorskite. *Materials Research*, vol. 26, p. e20220335, 2023.

PREDIÇÃO DE ENERGIA LIVRE DE HIDRATAÇÃO DE CÁTIOS METÁLICOS POR QUÍMICA QUÂNTICA COMPUTACIONAL

PREDICTION OF HYDRATION FREE ENERGY OF METAL CATIONS BY COMPUTATIONAL QUANTUM CHEMISTRY

Victória Souza da Silva Miranda

Aluna de Graduação de Química, no 7º período, FTESM
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: julho de 2023 a agosto de 2024
v.smiranda399@gmail.com

Julio Cesar Guedes Correia

Orientador, Químico Industrial, D. Sc.
jguedes@cetem.gov.br

Lucas Andrade Silva

Coorientador, Engenheiro Químico, Mestrando
lucas.asilva@coppe.ufrj.br

RESUMO

A hidratação de íons envolve moléculas de água os estabilizando em solução, formando uma camada de solvatação. Esse processo é essencial em muitos processos naturais e industriais, como em síntese química e metalurgia. A energia de solvatação, constantes de associação e a estrutura da camada de solvatação são tópicos importantes. Este trabalho visa testar um recente método de mecânica quântica computacional (QM), B97-3c, para calcular a energia livre de hidratação de íons, comparando os resultados com dados experimentais e criando protocolos robustos. Foram escolhidos metais alcalinos, alcalino-terrosos, de transição e terras raras, com cargas de +1 a +3. Duas abordagens foram testadas para determinar a energia livre de hidratação (ΔG) dos cátions. No método (1), considera-se as moléculas de água explicitamente. No método (2), o cátion metálico é submetido ao modelo de solvente contínuo implícito SMD. O método explícito (1) demonstrou uma correlação mais forte com os dados experimentais e uma taxa de erros menor. Um modelo linear com coeficiente angular próximo de 1 foi obtido. Em ambas as abordagens, os valores de ΔG aumentam com a carga do cátion. O método implícito (2) empregou menor custo computacional e teve menos erros para cátions monovalentes. Para cátions altamente carregados, o método explícito (1) foi mais preciso devido às interações explícitas. O método testado foi muito mais rápido que outros métodos QM tradicionais.

Palavras-chave: modelagem molecular; energia livre de hidratação; solvatação; hidratação de íons, teoria do funcional de densidade.

ABSTRACT

Ion hydration involves water molecules stabilizing ions in solution, forming a solvation layer. This process is essential in many natural and industrial processes, such as in chemical synthesis and metallurgy. Solvation energy, association constants, and the structure of the solvation layer are important topics. This work aims to test a recent computational quantum mechanics (QM) method, B97-3c, to calculate the free energy of ion hydration, comparing the results with experimental data and creating robust protocols. Alkaline, alkaline-earth, transition, and rare earth metals with charges of +1 to +3 were chosen. Two approaches were tested to determine the free energy of hydration (ΔG) of the cations. In method (1), water molecules are explicitly considered. In method (2), the metal cation is subjected to the implicit continuous solvent model SMD. The explicit method (1) showed a stronger correlation with experimental data and a lower error rate. A linear model with an angular coefficient close to 1 was obtained. In both approaches, the ΔG values increase with the cation charge. The implicit method (2) employed

lower computational cost and had fewer errors for monovalent cations. For highly charged cations, the explicit method (1) was more accurate due to explicit interactions. The tested method was much faster than other traditional QM methods.

Keywords: molecular modeling; free energy of hydration; solvation; ion hydration; density functional theory.

1. INTRODUÇÃO

A hidratação de íons é um processo em que estes são envolvidos e estabilizados por moléculas de água, formando uma camada de solvatação ao seu redor. Essa estabilização ocorre quando um íon é colocado em água devido às interações eletrostáticas entre as cargas do íon e os dipolos das moléculas de água. Este fenômeno está presente em diversos processos que envolvam reações em meio aquoso, como extração de terras raras, por exemplo (SCAL; SERUFF; VERA, 2020). Como a maior parte do processamento mineral e da metalurgia extrativa acontece em meio aquoso, um passo necessário para modelar reações complexas é a boa descrição da termodinâmica de hidratação dos íons envolvidos (KEPP, 2019).

A modelagem molecular envolve a criação, representação e análise de modelos moleculares por meio de algoritmos computacionais. Inclui mecânica molecular e abordagens mais complexas, como mecânica quântica, sendo a mais popular a Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Estes métodos computacionais possibilitam investigar e descrever detalhadamente reações com íons, permitindo simulações do comportamento atômico (PEREIRA et al., 2021), proporcionando detalhes valiosos sobre as interações íon-água e as propriedades das soluções iônicas (PESSOA et al., 2018). Recentemente, o método B97-3c foi proposto como uma alternativa robusta e mais rápida que outros métodos DFT tradicionais, tendo sido validado para várias propriedades de diversos tipos de sistemas químicos (BRANDENBURG et al., 2018). Porém, a energia livre de hidratação de cátions (ΔG) não foi extensamente contemplada ainda, motivando este trabalho. Esta validação se dá pela comparação dos resultados das simulações computacionais com dados experimentais disponíveis (HEERDT; MORGON, 2011).

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é testar e validar duas metodologias de modelagem molecular para cálculo de interação entre água e cátions para obtenção do valor de ΔG de hidratação, utilizando o método DFT B97-3c. Além disso, uma breve comparação de tempo computacional com outros métodos é explorada.

3. METODOLOGIA

Foram selecionados alguns cátions metálicos e suas estruturas foram desenhadas no software gráfico Avogadro (HANWELL et al., 2012) e após foram testadas duas vias para o cálculo da energia livre de hidratação dos cátions, ΔG . Na via (1) uma reação de hidratação considerando explicitamente as moléculas de água; na via (2) o cátion metálico puro sob efeito do modelo de solvente contínuo implícito SMD (*Solvation Model based on electron Density*, MARENICH; CRAMER; TRUHLAR, 2009).

Cálculos de otimização de geometria, frequência e solvatação foram conduzidos com o pacote Orca 4.2.1 (NEESE, 2012) em nível DFT, utilizando o método compósito B97-3c (BRANDENBURG et al., 2018). Alguns cátions foram escolhidos para serem testados também com dois outros métodos de DFT tradicionais e amplamente utilizados, B3LYP-D4 e BP86 para a comparação de tempo computacional com o método escolhido para todos os cálculos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um número médio de seis moléculas de água de hidratação foi escolhido para os cátions metálicos, com exceção dos metais do grupo dos lantanídeos, com nove águas. As configurações estruturais obtidas após a otimização de geometria são mostradas na Figura 1.

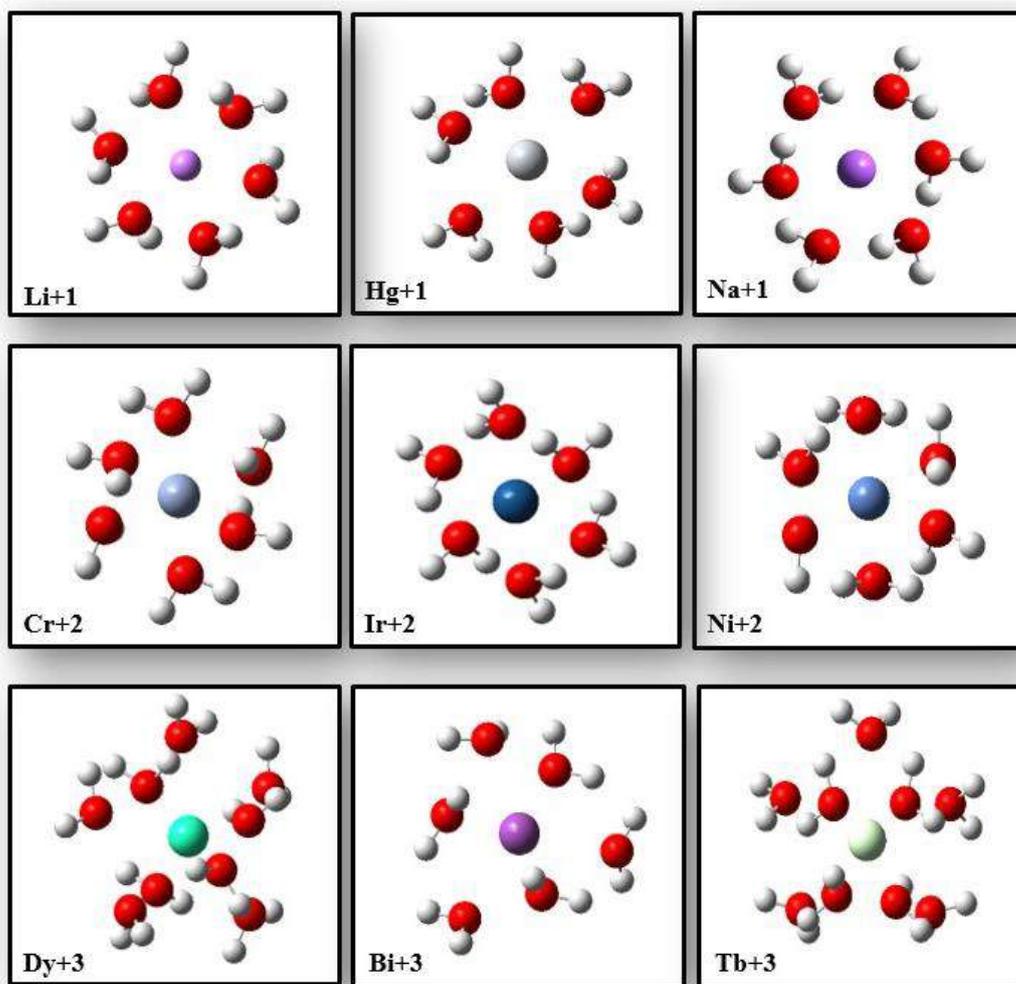


Figura 1: Estrutura de alguns aqua-complexos simulados.

A Figura 2 apresenta os resultados do comparativo dos valores de ΔG calculados pelas vias propostas e valores experimentais obtidos da literatura (KEPP, 2019). Em ambos os modos, a tendência dos valores de $-\Delta G$ aumenta com a carga do cátion, indicando que ΔG se torna mais favorável com o aumento da carga, de acordo com o esperado. Observou-se que os resultados obtidos pelo modelo explícito apresentam um erro menor em comparação com o modelo implícito, conforme indicado pelo valor do coeficiente angular do ajuste linear. Ao aplicar um fator de escala ao valor de ΔG de hidratação da molécula de água, os valores preditos pelo método explícito são melhorados, vista a diminuição do coeficiente linear do ajuste.

Os erros absoluto e relativo são apresentados na Figura 3. Em geral, a magnitude do erro é proporcional à das cargas, especialmente para o solvente implícito. Analisando os cátions monovalentes, observou-se que o modelo implícito apresentou um erro menor em contraste com a tendência geral. Portanto, o solvente implícito é uma opção econômica para esses cátions, uma vez que o método baseado em SMD reduz o custo computacional envolvido.

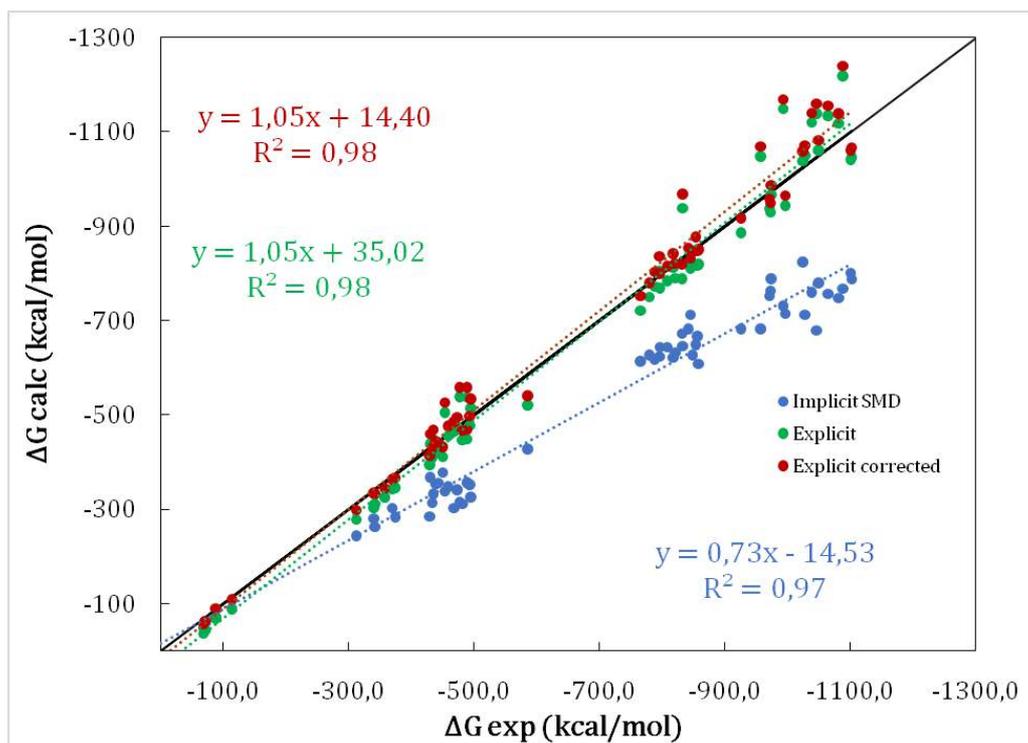


Figura 2: ΔG calculado versus ΔG experimental para os solventes explícitos e implícitos.

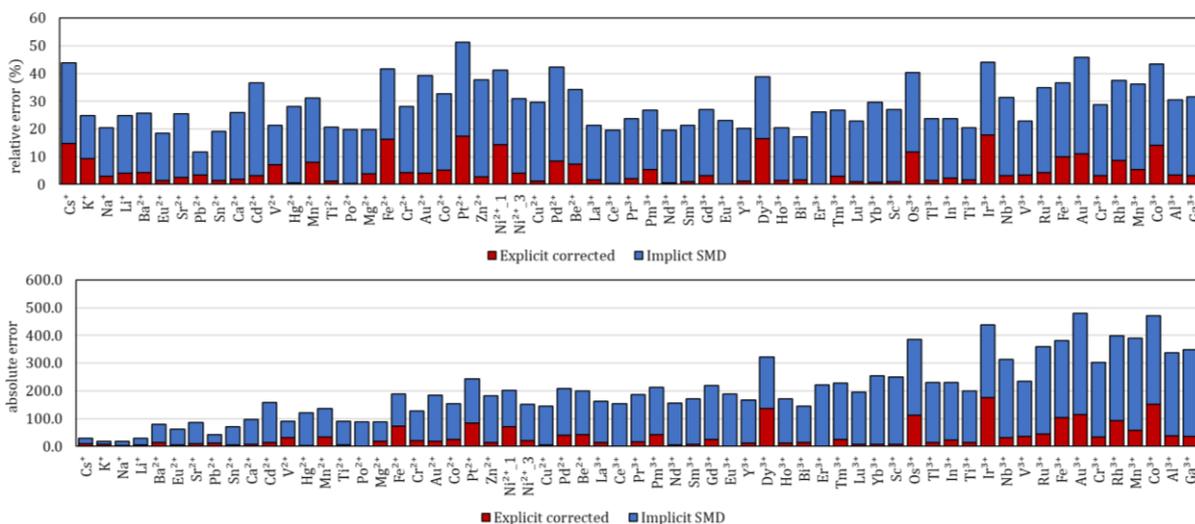


Figura 3: Erro absoluto e erro relativo do ΔG calculado para os solventes explícito e implícito.

A Tabela 1 apresenta o tempo computacional para o cálculo dos aqua-complexos mostrados, comparando o B97-3c com outras abordagens DFT comuns, como o B3LYP-D4/def2-TZVP e o BP86/def2-TZVP, baseados nos mesmos cálculos executados em 22 processadores de um Intel Xeon E5-2620, para fundamentar a escolha do método B97-3c. Nota-se que, por exemplo, enquanto o método explícito demandou 141 minutos para completar cálculo explícito para o Nd^{+3} , o método implícito conseguiu realizar a mesma tarefa em apenas 2 minutos.

Tabela 1: Comparação de tempo computacional (minutos) entre métodos.

Íons	Tempo Computacional (Minutos)							
	Na ⁺	Au ⁺	K ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Ni ²⁺	Nd ³⁺	Fe ³⁺
B3LYP-D4	102	133	46	88	43	76	451	143
BP86	44	128	20	27	13	26	116	65
B97-3c explícito	24	84	32	20	8	67	141	46
B97-3c implícito	0,13	0,38	0,15	0,13	0,13	0,38	2	1

5. CONCLUSÃO

Conclui-se que, na comparação entre os valores experimentais e calculados de ΔG , utilizando os métodos implícito e explícito, o método com solvente explícito é mais acurado. No entanto, para cátions monovalentes, o modelo implícito é vantajoso por envolver menores custos computacionais. Este é um primeiro passo para modelar reações complexas envolvendo cátions metálicos em solução.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e aos colegas pelo apoio.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRANDENBURG, J. et al. B97-3c: A revised low-cost variant of B97-D density functional method. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 148, n. 6, p. 064104, 2018

HANWELL, M D. et al. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, vol. 4, n, 8, p. 17, 2012,

HEERDT, G.; MORGON, N.H. Validação computacional de métodos compostos no estudo de propriedades moleculares. *Química Nova*, vol. 34, n. 5, p. 868-873, 2011.

KEEP, K.P. Free Energies of Hydration for Metal Ions from Heats of Vaporization. *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 123, n. 30, p 6536-6546, 2019.

MARENICH, A.V. et al. solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions. *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, n. 18, p. 6378-6396, 2009.

NEESE, F. The ORCA program system. *WIREs Computational Molecular Science*, vol. 2, n. 1, p. 73-78, 2012.

PEREIRA, A.M. et al. Reactive liquid-liquid test system ZnSO₄/D2EHPA: Equilibrium, thermochemical, structural, and spectroscopic insights from experiments and density functional theory. *Hydrometallurgy*, vol. 206, n. June, 2021.

PESSOA, K.F. et al. STM-98 Revisão de Alguns dos Principais Métodos Utilizados em Modelagem Molecular - Parte I: Mecânica Molecular. *Química Nova*, vol. 41, n. 1, p. 73-86, 2018.

SCAL, M.L.W. et al. Study of separation of didymium from lanthanum using liquid-liquid extraction: Comparison between saponification of extractant and use of lactic acid. *Minerals Engineering*, vol. 148, p 106200, 2020.

ESTUDO DE MODIFICAÇÃO DE MASSA CERÂMICA PARA RECOMPOSIÇÃO DE ESCULTURAS PÉTREAS POR IMPRESSÃO 3D

STUDY OF CERAMIC MASS MODIFICATION FOR RECOMPOSITION OF STONE SCULPTURES BY 3D PRINTING

Vitória da Silva Freitas

Graduação em Conservação e Restauração, 8º período, UFRJ
Período Estágio - CETEM: setembro de 2023 até a data atual
vfreitas@cetem.gov.br

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

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

Marceli do Nascimento da Conceição

Coorientadora, Química, D.Sc.
mconceicao@cetem.gov.br

RESUMO

Rochas ornamentais apresentam diversas utilizações e é de conhecimento geral que ao longo de toda a história diversos tipos de rochas foram utilizados para constituir marcos sociais, obras de valores inestimáveis. Entretanto, mesmo com a estabilidade das rochas comparadas à outras materialidades do patrimônio, elas ainda são suscetíveis a danos irreparáveis. Uma série de fatores associando o intemperismo, como chuvas ácidas, poluição, ataques microbiológicos, ou mesmo danos causados por ações humanas, são responsáveis constantemente por perdas parciais de partes importantíssimas para os valores de uso das obras, estes fatores ao serem associados à ausência de escultores às técnicas que muitas vezes não são mais aplicadas, há uma grande dificuldade na reconstituição dessas obras. Surge então, como uma tentativa de solução desse processo, a impressão 3D. No presente trabalho, realizou-se um estudo prático sobre a viabilidade da utilização de uma pasta cerâmica constituída de pó de Mármore Carrara e argila que foram caracterizados por FRX e DRX. Os corpos de prova confeccionados continham diferente proporção mássica dos materiais e foram submetidos a ensaios de dureza antes e após sinterização a 1.000, 1.100 e 1.200°C, além de avaliados quanto à densidade, porosidade e absorção de água, a fim de definir o melhor material para a impressão 3D em pasta cerâmica. Os resultados de caracterização do mármore apontaram cerca de 100% de CaCO_3 em forma de calcita. A densidade dos corpos de prova nas diferentes composições não resultou em alteração significativa nas distintas composições e condições de sinterização. Já a porosidade e absorção de água variaram com o incremento mássico do pó de mármore, indicando que é possível alcançar maiores valores de porosidade e absorção de água de forma semelhante ao mármore de monumentos pétreos que já tenham sofrido modificação das propriedades com o intemperismo. Desta forma, seria possível mimetizar as propriedades das peças a ser recomposta.

Palavras-chave: Rochas ornamentais; argila; impressão 3D cerâmica.

ABSTRACT

Ornamental stones have various uses, and it is well-known that, throughout history, different types of stones have been used to create social landmarks and works of inestimable value. However, despite the stability of stones compared to other heritage materials, they are still susceptible to irreparable damage. A series of factors associated with weathering, such as acid rain, pollution, microbiological attacks, or even damage caused by human actions, are accountable for partial losses of crucial parts for the functional values of the works.

Additionally, the absence of sculptors and techniques that are often no longer applied makes the reconstruction of these works very challenging. As a potential solution to this issue, 3D printing emerges. In this study, a practical research was conducted on the feasibility of using a ceramic paste made of Carrara Marble powder and clay, which were characterized by XRF and XRD. The test specimens contained different mass proportions of the materials and were subjected to hardness tests before and after sintering at 1000, 1100, and 1200°C. They were also evaluated for density, porosity, and water absorption to determine the best material for 3D printing in ceramic paste. The characterization results of the marble indicated about 100% CaCO₃ in the form of calcite. The density of the test specimens remained unchanged across the various compositions and sintering conditions. However, porosity and water absorption changed with the mass increase of marble powder, indicating that it is possible to achieve higher porosity and moisture absorption values similar to stone monuments that have already undergone those properties' modifications due to weathering. Thus, it would be possible to mimic the properties of the pieces to be reconstructed.

Keywords: ornamental rocks; commercial clay; ceramic 3D printing.

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos séculos as rochas obtiveram diversas aplicações na sociedade, e em estudos mais recentes houve um avanço das aplicações de rochas à tecnologia avançada, como o desenvolvimento de novos materiais. Porém, a arte marca presença desde o início da humanidade em elementos como artefatos arqueológicos líticos, e até mesmo objetos pré-históricos de valores espirituais e religiosos. Das gravuras em pedra presentes no Egito antigo até as construções contemporâneas, as rochas vêm contando a história da humanidade por meio de importante marcos, sejam eles formas obras de valor artístico ou marcos políticos.

Entretanto, sejam bens integrados como ornamentos esculpidos em formações arquitetônicas, ou bens móveis, esculturas e fontes expostas em praças ou até acondicionadas em museus, essas obras sofrem constantemente com fatores extrínsecos, devido ao intemperismo, como as crostas negras, deslocamentos, rachaduras (RIBEIRO et al, 2017). Somado a isso, vê-se uma dificuldade muito grande para encontrar profissionais que dominem técnicas de reconstituição, visto que algumas destas técnicas muitas vezes não são mais facilmente encontradas. Tem-se então, como uma tentativa de resolução desse problema a impressão 3D. Entretanto, por tratar-se de uma tecnologia muito recente, os softwares e até mesmo as impressoras constituídas para esta finalidade ainda estão se adaptando ao mercado, tornando as possibilidades de experimentação ainda mais amplas. Surge, então, a possibilidade de associar a argila comercial à uma carga de Mármore Carrara, envolvendo estudos mais aprofundados da reconstituição de partes faltantes de esculturas em um futuro próximo.

2. OBJETIVO

Modificar as propriedades de materiais em pasta cerâmica com rocha carbonática em pó para ser usada na recomposição de esculturas

3. METODOLOGIA

3.1 Caracterização dos Materiais

A argila branca comercial utilizada foi da marca Pascal e o Mármore Carrara passou pelo processo de cominuição em um moinho de barras com adição de água e peneiramento a úmido (< 0,020 mm). Na sequência, fora submetida a ensaios de fluorescência de raios-X (FRX) e difração de raios-X (DRX), além de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS).

3.2 Confeção dos Corpos de Prova

Foram confeccionados corpos de prova na proporção de pós de Mármore Carrara e argila (M/A) na proporção mássica de mármore de 0 a 50 % de modo que ao final foram obtidas as composições 0/100, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60 e 50/50.

3.3 Sinterização

Todos os corpos de prova preparados foram sinterizados em mufla a 1000, 1100 e 1200 °C por 1 h.

3.4 Caracterização dos Corpos de Prova

3.4.1 Medição de dureza

Mediu-se a dureza utilizando o equipamento Equotip 3, da marca Proceq, com a sonda C (3 N/mm de energia de impacto), realizando-se 3 medições em cada amostra.

3.4.2 Índices físicos: Densidade, porosidade e absorção de água

Os índices físicos (densidade, porosidade e absorção de água) foram determinados segundo a norma NBR15845-2 (ABNT, 2015).

3.5 Impressão 3D

As condições do equipamento para impressão dos corpos de prova foram: pressão variando de 1,5 a 3 bar, abertura do bico de impressão de 1mm, velocidade de impressão variando de 10 a 20 mm/s, fator de extrusão na faixa de 0,9, densidade de preenchimento de 100% e altura de camada de deposição na faixa de 1 mm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos Materiais

4.1.1 Análises química e mineralógica

O resultado de FRX indicou teores de cerca de 50% de CaO e, indicando tratar-se quase de carbonato de cálcio. O MEV-EDS da argila (Figura 1^a) indicou que as partículas, em geral, apresentam formato elíptico e presença de Mg, Si, O e C, (Figura 1B).

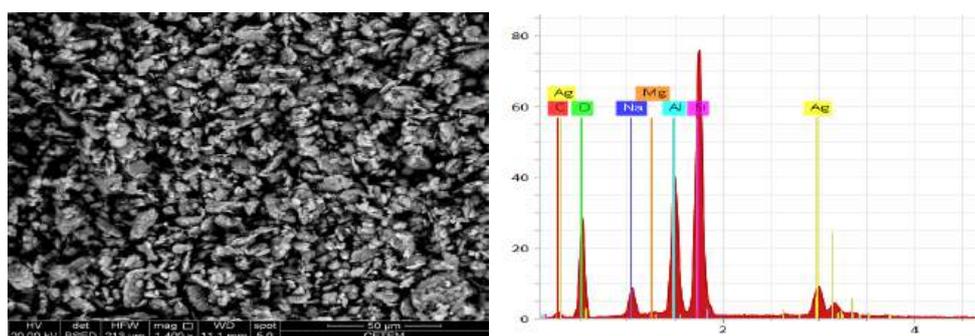


Figura 1: MEV(A) e EDS da argila branca comercial (B).

4.2 Caracterização dos Corpos de Prova

4.2.1 Medição de dureza superficial

Na Figura 2, apresentam-se os valores de dureza. As medições de dureza seguindo a sinterização de 1.000 e 1.100°C não apresentaram um padrão ao ser inserido o pó de

mármore. Já os corpos de prova sinterizados a 1.200°C apresentaram aumento da dureza com o incremento mássico do pó de mármore na argila, indo, aproximadamente, de 200 a 500 HLC.

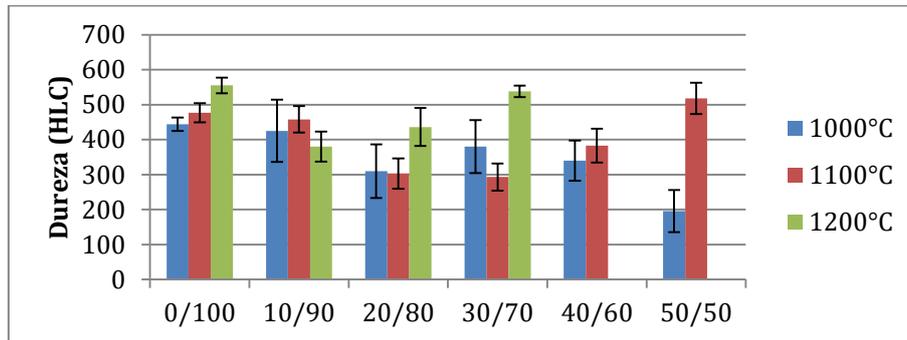


Figura 2: Dureza HLC das amostras após a sinterização.

4.2.2 Índices físicos Definição de tamanho de partícula

Os índices físicos podem ser observados na Figura 3, respectivamente. Na sinterização de 1.000°C os corpos de prova não apresentaram variação significativa em relação aos índices físicos analisados, a densidade permaneceu na ordem de 1.700 kg.m⁻³, a porosidade por volta de 35% e a absorção de água na ordem de 20%. Já os corpos de prova sinterizados a 1.100 e 1.200°C apresentaram uma densidade ligeiramente menor enquanto porosidade e absorção de água maiores.

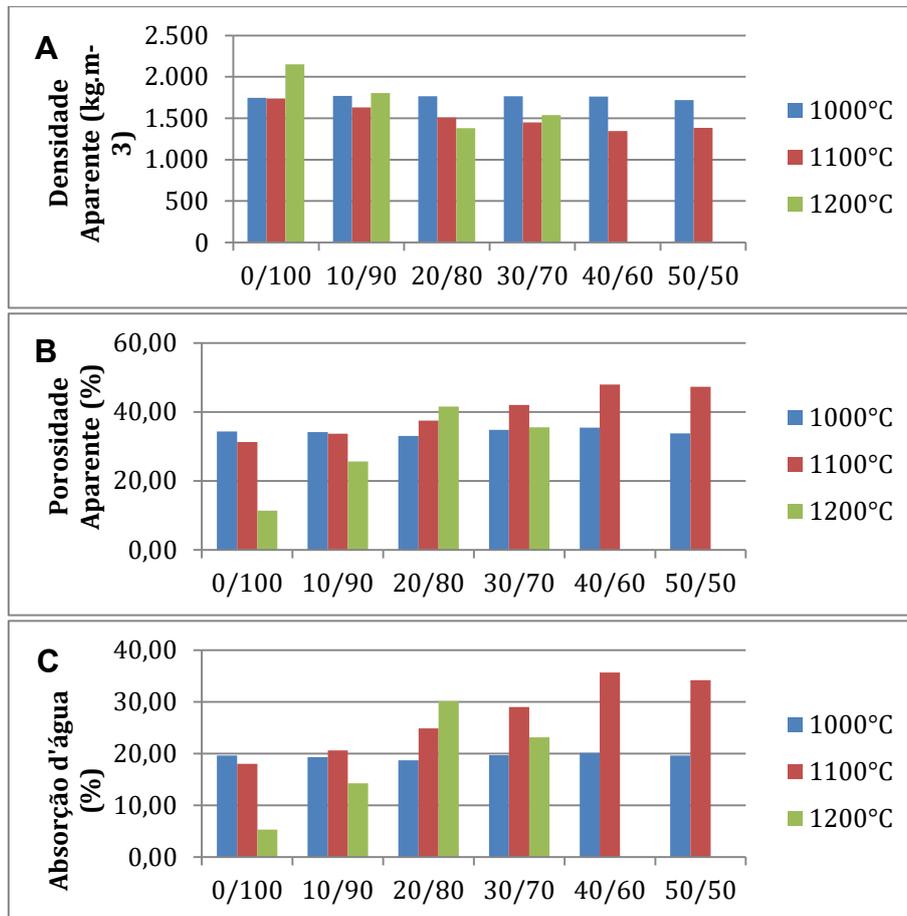


Figura 3: Densidade aparente (A), porosidade (B) e absorção de água (C) das amostras.

5. CONCLUSÃO

Os resultados indicam que é possível confeccionar peças por impressão 3D para recomposição de esculturas de mármore com pasta cerâmica modificada com pó de mármore, afetando porosidade, resistência, absorção de água e densidade, nas temperaturas de sinterização de 1.100 e 1.200°C. Isso permite escolher a composição ideal para cada escultura. Na sinterização a 1.000°C, diferentes composições não alteraram de maneira discrepante os índices físicos, permitindo aumentar o percentual de Mármore Carrara sem mudanças nas propriedades.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CETEM pela infraestrutura e financiamento, ao LACON, especialmente a Michelle.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RIBEIRO, R.C.C.; SILVA, R.E.C.; SARQUIS, M.I.M. Caracterização tecnológica da rocha do prédio principal e argamassas do Parque Lage - Rio de Janeiro - RJ. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2017.

CONCEIÇÃO, M.N.; THIRÉ, R.; RIBEIRO, R.C.C. (2018) L'utilisation de résidus minéraux avec le poly(acide lactique) (PLA) pour la fabrication additive et étude des pertes de chaleur en surface des pièces imprimées en 3D, Conférence MATERIAUX 2018, Strasbourg, França.

**PISO GERADOR DE ENERGIA FORMADO POR ROCHA AGLOMERADA
DE RESÍDUOS DO MÁRMORE BEGE BAHIA**
**ENERGY-GENERATING FLOOR MADE FROM AGGLOMERATED STONE
OF BEIGE BAHIA MARBLE WASTE**

Williane Gomes de Figueiredo

Aluna de engenharia química, 5º período, UERJ
Período PIBIC/CETEM: 10 de outubro de 2023 a setembro de 2024
willianegomes2@hotmail.com

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

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

Marceli do Nascimento da Conceição

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

RESUMO

O Brasil representa um dos maiores produtores de rochas ornamentais no mundo, ocupando a 5ª posição. Dentre as principais rochas destaca-se o Mármore Bege Bahia que se trata de um calcário de coloração bege. Desde a lavra ao beneficiamento são descartados pedaços menores dos grandes blocos que por não apresentar valor comercial são descartados em aterros. Dessa forma, a utilização desse material na produção de rochas aglomeradas artificialmente permite a fabricação de pisos que associados a um sistema piezoelétrico pode gerar energia. Assim, o trabalho teve como objetivo estudar a aplicação do resíduo oriundo do beneficiamento do mármore Bege Bahia (BB) em diferentes frações granulométricas para ser aplicado como pisos de rocha aglomerada artificial. Para tal, os resíduos grosseiros provenientes da etapa de extração foram submetidos a um processo de cominuição em britador com abertura de 1,0 e 0,5 mm, BB1,0 e BB0,5, respectivamente. Foram produzidas diferentes composições granulométricas variando o percentual de BB1,0, BB0,5 e resíduo fino (BBf), mantendo o percentual mássico de resíduo em 90% e 10% da resina epoxídica. Foi determinada a dureza superficial (HDL), porosidade e absorção de água além da análise colorimétrica de todas as amostras. As amostras com maior compactação apresentaram as seguintes variações na granulometria: 40 a 60% para BB1,0, 25 a 35% para BB0,5 e 15 a 25% para BBf. Os resultados de dureza indicaram valores de 500 HDL, muito semelhantes aos de uma rocha sã. Além disso, foram observados valores máximos de porosidade de 0,08% e de absorção de água de 0,04%, também próximos aos de uma rocha sã.

ABSTRACT

Brazil is one of the largest producers of ornamental stones in the world, ranking 5th. Among the main stones is Beige Bahia Marble, a beige-colored limestone. From quarrying to processing, smaller pieces of large blocks are discarded as they have no commercial value and are disposed of in landfills. Thus, the use of this material in the production of artificially agglomerated stones allows for the manufacture of floors that, when associated with a piezoelectric system, can generate energy. The aim of this study was to investigate the application of waste from the processing of Beige Bahia Marble (BB) in different grain sizes for use as artificial agglomerated stone flooring. To this end, coarse residues from the extraction stage were subjected to a comminution process using a crusher with openings of 1.0 mm and 0.5 mm, BB1.0 and BB0.5, respectively. Different grain size compositions were produced, varying the percentage of BB1.0, BB0.5, and fine residue (BBf), while maintaining a mass percentage of 90% residue and 10% epoxy resin. Surface hardness (HLD), porosity, and water absorption were determined, in addition to colorimetric analysis of all samples. The samples with the highest compaction showed the following variations in grain size: 40 to 60% for BB1.0, 25 to 35% for BB0.5, and 15 to 25% for BBf. Hardness results indicated values of 500 HLD, very similar to those of sound rock. Additionally, maximum porosity values of 0.08% and water absorption of 0.04% were observed, also close to those of sound rock.

1. INTRODUÇÃO

No Brasil, um dos mármore mais renomados é o Mármore Bege Bahia, também conhecido como travertino, uma variante da rocha calcária, caracterizada por sua tonalidade bege, além de pequenos grãos de quartzo e uma aparência brechóide, quando a rocha é composta por fragmentos consolidados. Conforme mencionado por Vasconcelos et al. (2009), o Mármore Bege Bahia é encontrado em localidades como Campo Formoso, Mirangaba, Umburanas, Jacobina e Ourolândia, no interior do Estado da Bahia, sendo este último o principal centro de exploração, responsável por aproximadamente 90% da produção. No entanto, desde a lavra ao beneficiamento, mais de 80% em massa do material processado é resíduo, sendo estocado em aterros nas cidades.

Dessa forma, com o crescimento da população global e o aumento das preocupações ambientais, torna-se essencial aproveitar os resíduos (RIBEIRO et al.2023), estocados em aterros, transformando-os em produtos que possam ser reintroduzidos no mercado, alinhando-se assim com os princípios da economia circular. Uma alternativa promissora e de alto potencial econômico para as indústrias de rochas em um mercado globalizado e competitivo é a produção de placas de rochas aglomeradas artificialmente, utilizando resíduos provenientes da indústria de rochas ornamentais e uma pequena quantidade de resina polimérica.

Devido à sua baixa porosidade e baixa absorção de água, as chapas de rocha artificial apresentam propriedades mecânicas superiores às das rochas naturais, tornando-as mais adequadas para revestimento de paredes e pisos (LEE et al., 2008). Dessa forma, associar um sistema piezoelétrico a essas rochas pode ser uma maneira de gerar energia a partir da força exercida pela pisada, proporcionando economia na conta de luz para quem as adquirir.

2. OBJETIVO

A pesquisa teve como objetivo utilizar o resíduo da lavra e do beneficiamento do Mármore Bege Bahia em diferentes tamanhos de partículas para criar pisos de rocha aglomerada artificialmente com resina epoxídica, capaz de suportar um sistema piezoelétrico gerador de energia.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Os resíduos utilizados foram provenientes da lavra e beneficiamento do Mármore Bege Bahia. Os resíduos advindos da extração foram separados em três partes. Duas porções desse resíduo foram fragmentados na britadeira denominada como ESSA, com abertura de aproximadamente 1,0 (BB1,0) e 0,5 cm (BB0,5), dando origem a duas variações granulométricas. A terceira porção desse resíduo denominada como fino (F) foi proveniente do tear multifio do corte de chapas. A resina utilizada foi a epoxídica da marca *Epoxyfiber* na proporção de 1:2 do agente catalisador.

3.2. Geração dos Corpos de Prova

Foram utilizadas diferentes proporções de rocha com granulometria variada e diferentes proporções de resina com o objetivo de encontrar a melhor compactação e menor quantidade de resina (R). Na Tabela 1 pode ser observado 29 combinações A produção das rochas aglomeradas envolveu a mistura dos resíduos com resina epóxi. Inicialmente, foram testadas diferentes proporções de resina, até que, ao final do processo, fixou-se a utilização de 10% de resina em relação ao peso dos resíduos, com o objetivo de testar amostras com menor quantidade de resina. A mistura foi então inserida em um recipiente e homogeneizada manualmente. Posteriormente, o material foi deixado em repouso para permitir a secagem natural da resina.

Tabela 1: Composição de cada amostra em percentual mássico.

Amostra	BB1,0	BB0,5	F	R	Amostra	BB1,0	BB0,5	F	R	Amostra	BB1,0	BB0,5	BBF	R
1	--	--	100	15	11	80	20	--	20	21	60	20	20	8
2	--	--	100	20	12	90	10	--	20	22	65	15	15	10
3	--	100	--	10	13	--	90	10	10	23	65	15	15	15
4	--	100	--	15	14	--	90	10	20	24	40	30	30	10
5	--	100	--	20	15	--	90	10	25	25	45	35	20	10
6	--	100	--	25	16	--	95	5	10	26	50	25	25	10
7	60	40	--	15	17	--	95	5	20	27	60	20	20	10
8	60	40	--	20	18	30	50	20	10	28	60	20	20	9
9	70	30	--	15	19	40	40	20	10	29	60	25	15	10
10	70	30	--	20	20	60	25	15	15					

3.3 Ensaio de Índices Físicos

Para determinar a porosidade, absorção de água e densidade específica dos corpos de provas, utilizou-se a norma NBR 15845-2. A norma estabelece tempos mínimos de saturação (48 horas) e secagem (24 horas) até se alcançar massa constante, e uma temperatura de secagem de 70 °C no procedimento experimental, para todos os tipos de rochas.

3.4 Determinação de Dureza Superficial

O ensaio de dureza foi conduzido utilizando um durômetro portátil, *Equotip 3* da marca. Este teste foi realizado em dez pontos diferentes no corpo de prova para garantir uma avaliação mais precisa. A escala utilizada HLD (Leeb Hardness Scale) é um método de medição de dureza dinâmica que examina a resistência de um material à deformação por impacto.

3.5 Ensaio de Cor e Brilho

O ensaio para determinar a coloração média dos corpos de prova foi realizado utilizando um colorímetro *Sphere Gloss* da marca *BYK*. Este equipamento possibilitou a obtenção de valores para os componentes de cor nos eixos a, b e L, bem como para o brilho (G), como representa a Figura 1.

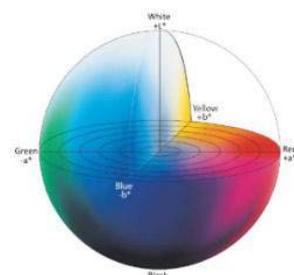


Figura 1: Representação dos eixos de cor e brilho.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Índices Físicos

As Figuras 2 e 3 apresentam os valores dos ensaios de índices físicos (densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água) das amostras. A densidade aparente média foi de 2,250 g.cm⁻³ para as amostras 8, 10, 14, 20, 21, 22, 24, 25, 26, 27, 28 e 29, indicando uma estrutura

densa e compacta. Amostras com densidade aparente mais baixa (cerca de $0,954 \text{ g.cm}^{-3}$) sugerem maior porosidade e menor compactação. A porosidade média foi de 0,4% para as amostras 6, 8, 12, 13, 18, 24, 25, 26, 27, 28 e 29, apontando uma estrutura com poucos poros e resistente. A absorção de água média foi de 0,28% para as amostras 6, 10, 12, 13, 14, 15, 24, 25, 26, 27, 28 e 29, indicando uma estrutura impermeável e densa, similar a uma rocha natural.

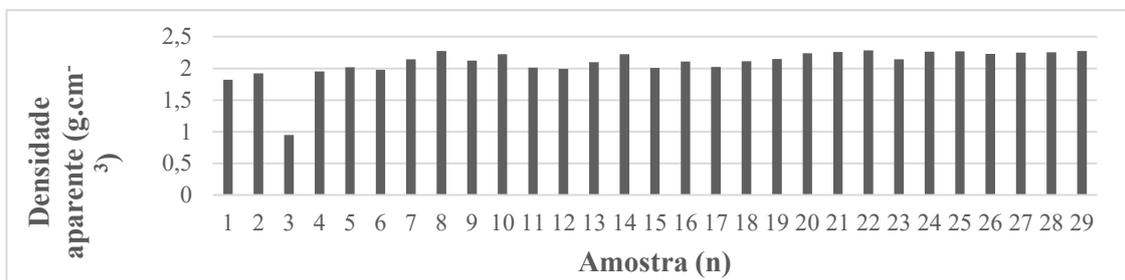


Figura 2: Distribuição dos resultados de densidade aparente em (g.cm^{-3}).

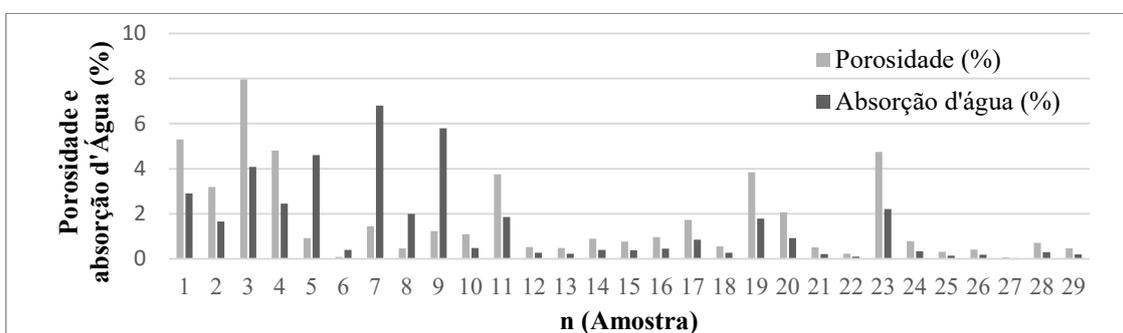


Figura 3: Distribuição percentual dos resultados dos testes de porosidade aparente e absorção d'água.

4.2 Dureza

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos em todas as composições. Os resultados do ensaio de dureza nos corpos de prova variaram de 100HLD a 550HLD. o geral, os valores menores foram apresentados pelas amostras que continham partículas mais finas, indicando uma baixa resistência mecânica. Por outro lado, valores em torno de 550 HLD foram encontrados nas amostras 9, 10, 20, 25, 26, 27, 28 e 29, indicando boa resistência. Esses resultados sugerem que a granulometria das partículas desempenha um papel crucial na determinação da resistência mecânica das amostras.

Tabela 2: Dureza (HLD) das amostras.

n	Dureza (HLD)	n	Dureza (HLD)	n	Dureza (HLD)	n	Dureza (HLD)
1	207	9	514	16	233	23	436
2	117	10	548	17	424	24	473
3	112	11	482	18	438	25	550
4	227	12	434	19	385	26	524
5	279	13	304	20	459	27	479
6	316	14	429	21	300	28	526
7	540	15	450	22	506	29	487
8	463						

4.3 Cor e Brilho

Na Tabela 3 apresentam-se os resultados obtidos no teste de cor e brilho. Os valores de luminosidade (L), e os índices a e b não apresentaram variação significativa, com valores em torno de 70, 4 e 14°, respectivamente indicando o tom bege claro. Já em relação ao brilho da amostra, a reflexão da superfície, foi observada variação significativa com valores entre 0,60 e 16,39° e devido à absorção diferenciada da resina, influenciada pela granulometria dos cristais presentes nos resíduos de rochas. Esses cristais, compostos por minerais, têm um papel significativo nos testes de cor e brilho, impactando diretamente na estética das rochas.

Tabela 3: Resultado do teste de cor e brilho.

n	L	a	b	G	n	L	a	b	G
1	74,28	3,70	14,63	2,00	16	70,43	4,07	15,42	11,60
2	69,86	3,79	14,54	6,80	17	79,47	3,53	13,00	2,50
3	70,64	3,44	14,00	1,20	18	67,52	3,83	15,37	5,30
4	68,26	3,34	13,41	3,40	19	65,77	4,14	15,26	0,40
5	68,77	3,34	14,54	2,10	20	70,97	4,80	17,06	6,10
6	68,20	4,12	15,15	1,6	21	67,83	3,84	14,18	1,30
7	66,13	4,40	14,70	0,60	22	69,84	4,68	16,07	7,00
8	71,70	4,36	16,39	16,30	23	71,70	4,36	16,39	16,30
9	70,57	4,32	15,33	6,30	24	68,85	4,74	15,75	1,00
10	68,92	3,97	15,78	3,30	25	67,40	3,98	15,51	4,40
11	70,47	4,24	16,42	1,00	26	68,57	4,47	15,83	4,80
12	65,77	5,31	16,97	1,00	27	70,08	4,16	15,80	4,60
13	67,35	3,77	12,14	5,90	28	72,09	4,33	15,85	7,50
14	69,97	4,57	16,32	1,60	29	70,97	4,80	17,06	6,10
15	66,63	3,81	14,64	2,50					

Na Figura 2 pode ser observado um exemplar no formato final do piso a ser fabricado, amostra 50BB1,0/25BB0,5/25BBF/10R. Na tentativa de reduzir a quantidade de resina uma amostra 50% BB1,0/20% BB0,5/ 20% BBf apresentou boas características de aglutinação da resina mesmo ao reduzir a quantidade de resina para 9%.



Figura 4: Corpo de prova realizado da composição 50BB1,0/25BB0,5/25BBF/10R.

5. CONCLUSÃO

É possível produzir o piso contendo resíduos da lavra e do beneficiamento do Mármore Bege Bahia em associação com a resina epoxídica, porém a proporção 50BB1,0/25BB0,5/25BBF/10R destacou-se com características semelhantes às de rochas naturais, incluindo dureza de 524 HLD, densidade aparente de 2,230 g/cm³, porosidade aparente de 0,42% e absorção de água de 0,19%. Nos testes de cor e brilho, os valores médios nos eixos L, a, b e G foram 68,57, 4,47, 15,83 e 4,80°, respectivamente. Esses resultados indicam que essa composição pode ser uma boa opção para a produção de pisos, oferecendo qualidade e durabilidade satisfatórias.

6. AGRADECIMENTOS

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

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

KONICA, M. (2024) Controle de cor na indústria cerâmica: medindo e classificando cerâmicas. Disponível em: <<https://sensing.konicaminolta.us/br/blog/controle-de-cor-na-industria-ceramica-medindo-e-classificando-ceramicas/>>. Acesso em: 06 jun. 2024.

LEE, M.Y., Ko, C.H., Chang, F.C., Lo, S.L., Lin, J.D., Shan, M.Y. e Lee, J.C. (2008). Artificial stone slab production using waste glass, stone fragments and vacuum vibratory compaction. *Cement & Concrete Composites* 30, 583-587

RIBEIRO, R.C.; LIMA, C.A.; MOREIRA, T.C. (2015) Avaliação de risco à saúde humana da aplicação de resíduos gerados na lavra e beneficiamento do mármore bege Bahia como carga no setor polimérico, Série Tecnologia Mineral, STA-86. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, p.9-15

Ribeiro, R.C.C.; Bastos, D.C.; Conceição, M.N.; Bastos, M.M.T. (2023) Processo para geração de cápsulas de café biodegradáveis contendo resíduos de rochas ornamentais como fontes de fertilizantes de solos, Patente BR 1020230116655.

VASCONCELOS, C.S.A. (2009) Caracterização do rejeito fino gerado na serragem, do mármore Bege-Bahia. In: XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Gramado - RS.