



ANAIIS

XXXIII Jornada de Iniciação Científica e
IX Jornada de Iniciação em Desenvolvimento
Tecnológico e Inovação



JIC & JIDTI

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral
Rio de Janeiro - RJ



20 e 21
AGOSTO

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 INOVAÇÃO

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

Robson Araujo D´Avila

Coordenador Substituto de Administração - COADM

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Coordenadora de Planejamento, Gestão e Inovação - COPGI

Paulo Fernando Almeida Braga

Coordenador de Processamento e Tecnologias Minerais - COPTM

Marisa Nascimento

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA

Leonardo Luiz Lyrrio da Silveira

Coordenador de Rochas Ornamentais - CORON

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Minerais - COAMI

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

**XXXIII JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
E IX JORNADA DE INICIAÇÃO EM
DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
E INOVAÇÃO**

33 anos incentivando novos talentos para o setor mineral

Rio de Janeiro, 20 e 21 de agosto de 2025.

Copyright © 2025 CETEM/MCTI

Todos os direitos reservados.
Qualquer parte desta publicação pode ser reproduzida, desde que citada a fonte e atribuídos os devidos créditos. (Lei n. 9.610, de 19/2/1998).

COMISSÃO INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

Coordenador

Dr. Luiz Carlos Bertolino

Membros

Elton Souza dos Santos
Thatyana Pimentel Rodrigo de Freitas
Caroline Rodrigues dos Santos Brigido
Felipe Emerson Andre Alves
Kayrone Marvila de Alemeida
Marcelo de Luccas Dourado

COMISSÃO EXTERNA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

Dr. Carlos Alberto Chagas Júnior (Presidente – COPPE/UFRJ)
Dra. Adriana da Cunha Rocha (MetalMat/UFRJ)
Dra. Bruna Lemos Novo (UFRJ)
Dra. Carla Napoli Barbato (IFRJ)
Dra. Celeste Yara (IQ/UFRJ)
Dr. Juliano Tessinari Zagôto (IFES)

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 (33.: 2025: Rio de Janeiro, RJ)
Anais da XXXIII Jornada de Iniciação Científica e IX Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação [recurso eletrônico] / Luiz Carlos Bertolino (coord.). – Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2025.

269p.

ISBN 978-65-5919-062-1

1. Ciência e Tecnologia. 2. Pesquisa. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (9.: 2025: 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 XXXIII Jornada de Iniciação Científica (JIC) e IX Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (JIDTI), promovidas pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) nos dias 20 e 21 de agosto de 2025, realizadas de forma presencial e on-line transmitidas para o público por meio do canal do CETEM, no YouTube. Foram 49 trabalhos apresentados. Desses, 40 foram de Iniciação Científica e Tecnológica, cinco de Estágio e quatro vinculados a projetos apoiados pelo CNPq. Além disso, oito trabalhos foram exibidos no formato de pôster.

Os trabalhos apresentados abrangeram 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, patrimônio, alteração e rochas ornamentais 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 XXXIII JIC & IX 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. Carlos Alberto Chagas Júnior (presidente – COPPE/UFRJ), Dra. Adriana da Cunha Rocha (MetalMat/UFRJ), Dra. Bruna Lemos Novo (UFRJ), Dra. Carla Napoli Barbato (IFRJ), Dra. Celeste Yara (IQ/UFRJ), Dr. Juliano Tessinari Zagôto (IFES).

Os bolsistas são 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), Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Instituto Federal do Espírito Santo (IFES) e Faculdade Souza Marques (FSM).

Os melhores trabalhos da XXXIII JIC & IX JIDTI de acordo com a banca avaliadora foram:

DESTAQUE DOS DESTAQUES

BOLSISTA	LAHIS MENON DE ALMEIDA.
TRABALHO	ESTUDO ESTATÍSTICO DA PRODUÇÃO DE ROCHAS AGLOMERADAS: ANÁLISE EXPERIMENTAL DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS.
ORIENTADORES	LEONARDO LUIZ LYRIO DA SILVEIRA, MARIANE COSTALONGA DE AGUIAR E RONDINELLI MOULIN LIMA.

DESTAQUE PÔSTER

BOLSISTA	MANUELLA DE LIMA RIBEIRO.
TRABALHO	PRODUÇÃO DE CORAIS ARTIFICIAIS CONTENDO RESÍDUOS DO BENEFICIAMENTO DO MÁRMORE BEGE BAHIA E ARGILA COMERCIAL.
ORIENTADORES	NÚRIA FERNÁNDEZ CASTRO.

DESTAQUE METALURGIA EXTRATIVA E BIOPROCESSOS

BOLSISTA	PEDRO CHANGUIR SARAPECK SILVA PINTO.
TRABALHO	SUBSTITUIÇÃO DE Sn POR Fe, Mn, Nb Ta e Ti EM CASSITERITA E CORRELAÇÕES COM A ESPECTROSCOPIA RAMAN.
ORIENTADORES	FELIPE EMERSON ANDRÉ ALVES E REINER NEUMANN.

DESTAQUE PROCESSAMENTO MINERAL

BOLSISTA	NICHOLAS MORSE WILLEMAN.
TRABALHO	INFLUÊNCIA DA INTERAÇÃO IÔNICA NA ADSORÇÃO DE AMINAS EM SUPERFÍCIES DE QUARTZO.
ORIENTADORES	MAIRA RIVERS NOGUEIRA ALVARES E MARISA BEZERRA DE MELLO MONTE.

DESTAQUE CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA, TECNOLÓGICA E QUÍMICA ANALÍTICA

BOLSISTA	MARIA LUIZA ALVES DE MATTOS REIS.
TRABALHO	BENEFICIAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BENTONITAS DE SOSSEGO-PB.
ORIENTADORA	LUIZ CARLOS BERTOLINO E RAQUEL BARBOSA X. NICOLAU.

DESTAQUE PATRIMÔNIO, ALTERAÇÃO E ROCHAS ORNAMENTAIS

BOLSISTA	ANA RAFAELE SOALHEIRO VARELLA PITTA RIBEIRO.
TRABALHO	ANÁLISE DE TÚMULOS DE PERSONALIDADES E EX-PRESIDENTES DO BRASIL LOCALIZADOS NO CEMITÉRIO SÃO JOÃO BATISTA, RIO DE JANEIRO.
ORIENTADORA	MARCELLE LEMOS AMORIM CERQUEDA, ROBERTO CARLOS DA CONCEIÇÃO RIBEIRO, ROSANA ELISA COPPEDÊ SILVA E NÚRIA FERNÁNDEZ CASTRO.

DESTAQUE MEIO AMBIENTE, ECONOMIA CIRCULAR E POLÍTICA MINERAL

BOLSISTA	THÁLITA BRANDÃO MAURÍCIO.
TRABALHO	ESTUDO DA VIABILIDADE DE USO DO RESÍDUO FINO DO BENEFICIAMENTO DE ROCHAS ORNAMENTAIS (FIBRO) EM MASSA CERÂMICA PARA PRODUÇÃO DE PISO E PORCELANATO.
ORIENTADORA	KAYRONE MARVILA DE ALMEIDA E MARIANE COSTALONGA DE AGUIAR.

Com a realização da XXXIII JIC & IX 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

CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DE PILHAS ZINCO-CARBONO: PERSPECTIVA PARA RECUPERAÇÃO E REAPROVEITAMENTO

PRELIMINARY CHARACTERIZATION OF ZINC-CARBON BATTERIES: PERSPECTIVE FOR RECOVERY AND REUSE

Alex Henrique Moraes da Cruz

Aluno de Graduação do curso de Engenharia Química, 3º período
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBIC/CETEM: abril de 2025 a agosto de 2025
alexhmcruz@eq.ufrj.br

Larissa Oliveira Alexandre

Orientadora, Química Industrial, M.Sc.
larissa1alexandre@eq.ufrj.br

Andrey Linhares Bezerra de Oliveira

Coorientador, Química com Atribuições Tecnológicas, D.Sc.
aloliveira@cetem.gov.br

RESUMO

As pilhas zinco-carbono, que são de uso comum e difundido em dispositivos de baixo consumo energético, tais como controles remotos e brinquedos, são compostas por metais de transição externa como: zinco, manganês, níquel e ferro. No entanto, estas pilhas mostram baixo desempenho e baixa durabilidade. Além disso, por serem pilhas primárias, sua reação interna que converte potencial químico em potencial elétrico é irreversível. Isso resulta no descarte anual de milhões de toneladas desses metais, sem reaproveitamento eficiente ou adequado. Diante dessa problemática, este estudo propõe a caracterização química preliminar de pilhas zinco-carbono em final de vida útil, com o objetivo principal de quantificar as concentrações dos metais presentes. Os resultados demonstraram a presença de quantidades significativas de metais estratégicos como zinco (17,10%) e manganês (16,81%) e também, que o zinco se concentrou majoritariamente no ânodo (49,2%), enquanto todo o manganês estava presente na pasta eletrolítica (32,8 %). Ferro e níquel se concentraram nos conectores (97,7% e 2,3%, respectivamente). Esses resultados demonstram que o desenvolvimento de uma tecnologia para automatizar o desmantelamento dos componentes da pilha seria útil para facilitar a recuperação dos elementos ferro, níquel, zinco e manganês, o que representa um passo crucial para as estratégias de economia circular.

Palavras-chave: pilhas zinco-carbono, economia circular, mineração urbana.

ABSTRACT

Zinc-carbon batteries, which are commonly used in low-energy devices such as remote controls and toys, are composed of outer transition metals including zinc, manganese, nickel, and iron. However, these batteries exhibit low performance and limited durability. In addition, as primary batteries, their internal reaction that converts chemical potential into electrical potential is irreversible, resulting in the annual disposal of millions of tons of these metals without efficient or proper reuse. Given this issue, the present study proposes the preliminary chemical characterization of end-of-life zinc-carbon batteries, with the main objective of quantifying the concentrations of the constituent metals. The results showed the presence of significant amounts of strategic metals, such as zinc (17.10%) and manganese (16.81%). Moreover, zinc was found to be mainly concentrated in the anode (49.2%), while all the manganese was located in the electrolyte paste (32.8%). Iron and nickel were predominantly found in the connectors (97.7% and 2.3%, respectively). These results demonstrate that the development of a technology to automate the dismantling of the battery components would be useful to facilitate the recovery of iron, nickel, zinc and manganese, which represents a crucial step for circular economy strategies.

and 2.3%, respectively). These findings indicate that the development of a technology to automate the disassembly of battery components would be beneficial to facilitate the recovery of iron, nickel, zinc, and manganese, representing a crucial step toward circular economy strategies.

Keywords: zinc-carbon batteries, circular economy; urban mining.

1. INTRODUÇÃO

Pilhas são dispositivos onde acontecem reações eletroquímicas que convertem o potencial químico dos reagentes em potencial elétrico. No período de 2020 a 2024 uma média anual de 622 toneladas de pilhas zinco-carbono foi acumulada no Brasil (MINISTÉRIO DA ECONOMIA, 2025). Este dado leva em consideração apenas a diferença entre importação e exportação, sem levar em conta a produção, que não foi desprezível. Em 2023, apenas 335 toneladas foram recicladas, que permite contabilizar um acúmulo de 287 toneladas/ano no período de 2020-2024 (MINISTÉRIO DA ECONOMIA, 2025; ABRERPI, 2025).

Dessa forma, considerando que as pilhas podem conter uma série de elementos químicos que podem ser recuperados, como o zinco e o manganês, e que a taxa de reciclagem é insuficiente, fica clara a importância da precisa caracterização química e do desenvolvimento contínuo de processos de recuperação e reciclagem dos materiais contidos nas pilhas para evitar e minimizar os riscos da lixiviação desses elementos para rios ou outras fontes de água, por exemplo.

Além disso, é importante notar que o núcleo de pesquisa de mineração urbana é um tópico emergente e que surge como essencial para o desenvolvimento de cidades sustentáveis. Essa prática tem o potencial de maximizar o volume de recursos disponíveis e o valor dos resíduos de produtos descartáveis produzidos, como no caso das pilhas primárias (ARORA et al., 2017). Por fim, um dos principais argumentos em favor do modelo de mineração urbana são os reduzidos custos e riscos com relação à mineração primária (XAVIER et al., 2023). Os autores Zeng et al. (2021) ressaltam os custos econômicos e ambientais da exploração de novas minas como argumentos a favor da mineração urbana em seu estudo.

2. OBJETIVO

O objetivo deste estudo foi realizar a caracterização química preliminar de pilhas zinco-carbono e avaliar o potencial de separação e recuperação dos metais presentes.

3. METODOLOGIA

Para esse estudo foram coletadas pilhas em final de vida útil fornecidas por servidores do CETEM. As pilhas desmanteladas e usadas para caracterização foram da marca ALFACELL todas dentro da validade. As análises descritas foram realizadas em triplicata.

O procedimento consistiu em remover manualmente o revestimento plástico, cortar a parte superior da pilha e com um alicate remover o invólucro de zinco (ânodo) da pasta eletrolítica.

Os conectores da pilha, a pasta eletrolítica e o invólucro de zinco foram separados em recipientes diferentes e pesados em balança analítica. Para a análise química de ferro, níquel e zinco por espectrometria de absorção atômica (AAS), os conectores foram digeridos com 3,5 mL de HCl 37% m/m (Merck), o invólucro de zinco foi digerido com mistura de 40 mL de HCl e com 20 mL de água deionizada (Milli-Q), ambos sob aquecimento em chapa elétrica durante 1

h. As soluções resultantes dos conectores e do invólucro de zinco foram filtradas e aferidas com água para respectivamente 100 mL e 200 mL em balão volumétrico e analisadas por AAS da marca Varian, modelo SpectrAA 50B.

A pasta eletrolítica foi seca em estufa à 60°C por 1 h, pesada e moída no almofariz de ágata. O preparo da amostra para análise química foi realizado por fusão com tetraborato de lítio em máquina da FORJ (Panalytical) a 1100°C para posterior determinação de manganês, zinco, ferro e níquel por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão em comprimento de onda (WDXRF) no espectrômetro AXIOS MAX da PANalytical.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho de caracterizar pilhas é bem explorado na literatura recente, seja de pilhas zinco-carbono, alcalinas ou de lítio. Contudo, os dados de massa e concentrações não são tão uniformes, mas uma faixa de composição pode ser estabelecida servindo para pilhas secas e alcalinas com a composição de zinco entre 12% e 25% (AGOURAKIS et al., 2006) e a de MnO_2 na pasta eletrolítica entre 30% e 45% (FARZANA et al., 2018; AGOURAKIS, et al., 2006; GARCÍA et al., 2024).

Neste trabalho preliminar foram analisadas apenas pilhas das marcas ALFACELL por estarem disponíveis em maior quantidade. Durante o desmantelamento foi possível observar que as pilhas primárias de zinco-carbono possuem uma estrutura cilíndrica multicamada com o invólucro de zinco atuando como ânodo, papel poroso atuando como separador, a pasta eletrolítica de MnO_2 e a haste de grafite atuando como cátodo na parte central da pilha. A Figura 1 exemplifica os componentes da pilha desmantelada.



Figura 1: Componentes da pilha ALFACELL

A partir dos resultados de composição química obtidos por AAS e por WDXRF foi calculada a massa total dos elementos presentes nas partes analisadas das pilhas. A massa total média medida para as pilhas foi igual a 14,3218 g. A massa média de cada componente e o percentual médio de manganês, zinco, ferro e níquel são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Massa média de cada componente analisado e percentual médio de manganês, zinco, ferro e níquel (n=3).

	Ânodo	Pasta eletrolítica	Conector
Massa (g)	3,8739	7,3411	0,3451
Mn (%)	<0,1	32,8	<0,1
Zn (%)	49,2	7,4	0,0038
Fe (%)	<0,1	0,5	97,7
Ni (%)	<0,1	<0,1	2,3

A partir da Tabela 1 é possível observar que o somatório das massas dos conectores, pasta eletrolítica e ânodo é igual a 11,5601 g, o que equivale a 80,7% da massa total da pilha (14,3218 g). A massa do grafite (1,0962 g), que não foi analisado, representa 7,65% da massa total da pilha. Por fim, o restante da massa da pilha (1,6656 g) é composta pelo revestimento plástico e pelo separador do ânodo e catodo, também não analisados. Vale destacar que a barra de grafite não foi analisada por ser um componente puro, podendo ser reutilizada na fabricação de outras pilhas sem nenhum tipo de processamento ou purificação.

Em relação aos elementos de interesse, os dados apresentados na Tabela 1 mostram que grande parte do zinco analisado está contida no ânodo, apresentando um teor de 49,2%. Já o manganês está presente unicamente na pasta eletrolítica, apresentando um teor de 32,8%, enquanto que o conector é composto quase exclusivamente de ferro (97,7%) e níquel (2,3%), ambos na forma metálica. Tais resultados demonstram que o desenvolvimento de uma tecnologia para automatizar o desmantelamento dos componentes da pilha seria útil para facilitar a recuperação dos elementos ferro, níquel, zinco e manganês.

A Tabela 2 apresenta a massa de manganês, zinco, ferro e níquel em cada componente analisado, a massa total de cada elemento na pilha e também o percentual de cada um dos elementos em relação à pilha inteira.

Tabela 2: Massa elementar de cada componente analisado, massa total de cada elemento na pilha e percentual de cada um dos elementos em relação à pilha inteira.

	Ânodo	Pasta eletrolítica	Conector	Massa total	%
Mn (g)	0,00	2,41	0,00	2,41	16,81
Zn (g)	1,91	0,54	0,00	2,45	17,10
Fe (g)	0,00	0,04	0,34	0,37	2,61
Ni (g)	0,00	0,00	0,01	0,01	0,06

A partir dos dados da Tabela 2 é possível perceber que os percentuais elementares na pilha inteira, calculados a partir da composição de cada componente, é igual a 16,81% para o manganês, 17,10% para o zinco e 2,61% para o ferro. Níquel por sua vez representa menos de 0,1% da pilha inteira. Considerando o percentual total de zinco e manganês nas pilhas apresentados na Tabela 2 e o total de pilhas zinco-carbono acumuladas no Brasil por ano igual a 287 toneladas, pode-se concluir que a reciclagem dessas pilhas representaria o reaproveitamento anual de 48,2 toneladas de manganês e 49,1 toneladas de zinco metálico.

A indústria siderúrgica consome uma parte significativa da produção de zinco e manganês do Brasil, principalmente para a fabricação de ligas metálicas. No entanto, devido à transição global para fontes de energia sustentáveis, a demanda por esses elementos para aplicação em baterias está aumentando. Além disso, há uma demanda crescente por manganês e zinco para aplicações agrícolas, como na produção de fertilizantes e enriquecimento de solos. Na edição de 2025, o documento “*Critical and Strategic Minerals Potential of Brazil*” reforça a importância

desses elementos para economia e manutenção da soberania nacional. Diante disso, o aproveitamento desses elementos a partir de fontes secundárias, como as pilhas, é relevante para redução de impactos ambientais causados pela mineração primária (SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL, 2025).

5. CONCLUSÃO

Este trabalho visou à caracterização preliminar de pilhas zinco-carbono em final de vida útil, confirmando a presença de quantidades significativas de metais estratégicos como zinco (17,10%) e manganês (16,81%). Concluiu-se também, que o zinco se concentrou majoritariamente no ânodo (49,2%), enquanto todo o manganês estava presente na pasta eletrolítica (32,8%) e o ferro e níquel se concentraram nos conectores (97,7% e 2,3%, respectivamente). Esses resultados demonstram que o desenvolvimento de uma tecnologia para automatizar o desmantelamento dos componentes da pilha seria útil para facilitar a recuperação dos elementos ferro, níquel, zinco e manganês, o que representa um passo crucial para as estratégias de economia circular.

6. AGRADECIMENTOS

Dedico agradecimentos ao meu pai, minha mãe e meu irmão por me apoiar independente do caminho que eu escolho seguir, à minha orientadora e ao coorientador Larissa Oliveira Alexandre e Andrey Linhares Bezerra de Oliveira por terem sido acolhedores e pacientes, ao CETEM por toda a estrutura e recursos e também aos meus amigos Heitor e Mariane que me deram o apoio emocional para nunca duvidar de mim e das minhas escolhas. Agradeço ao CNPq pelo apoio fundamental concedido por meio da bolsa, que viabilizou a realização deste trabalho e aprimoramento da ciência nacional.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRERPI. Quase 1.300 toneladas de pilhas e baterias foram enviadas para a reciclagem em 2023. Associação Brasileira de Reciclagem de Pilhas e Baterias, 2025. Disponível em: <www.abrerpi.org.br>. Acesso em: 22 Jul. 2025.

AGOURAKIS, D. C. et al. Comportamento de zinco e manganês de pilhas alcalinas em uma coluna de solo. Quim. Nova, vol. 29, n.º. 5, 960-964, out. 2006.

ARORA, R. et al. Potential and relevance of urban mining in the context of sustainable cities, IIMB Management Review, v. 29, 3, p 210-224, 0970-3896, set. 2017.

MINISTÉRIO DA ECONOMIA. Comex Stat: estatísticas de comércio exterior. Brasília: MDIC, 2025. Disponível em: <https://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral> Acesso em: 22 de Julho, 2025.

FARZANA, R. et al. Zinc Oxide Nanoparticles from Waste Zn-C Battery via Thermal Route: Characterization and Properties. Nanomaterials 2018, 8(9), 717, set. 2018.

GARCÍA, N.M. et al. Extraction and separation of potassium, zinc and manganese issued from spent alkaline batteries by a three-unit hydrometallurgical process. J Chem Technol Biotechnol, 99: 1553-1563, abr. 2024.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL (SGB). An overview of critical and strategic minerals potential of Brazil – 2025 edition. Brasília: SGB, 2025. Disponível em: https://sgb.gov.br/pdac/ Acesso em: 30 jul. 2025.

XAVIER, L. H. et al. A comprehensive review of urban mining and the value recovery from e-waste materials. Resources, Conservation and Recycling, v. 190, 106840, mar. 2023.

ZENG, X. et al. Comparing the costs and benefits of virgin and urban mining. J. Manag. Sci. Eng; v 7, p 98-106, mai. 2021.

AVALIAÇÃO DO EFEITO DO ESPUMANTE NA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE BOLHAS EM SISTEMA BIFÁSICO E TRIFÁSICO DE FLOTAÇÃO

EVALUATION OF THE FROTHER EFFECT ON BUBBLE SIZE DISTRIBUTION IN TWO-PHASE AND THREE-PHASE FLOTATION SYSTEMS

Aline Silva Costa

Aluno de Graduação em Química Industrial, 6º período
Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: setembro de 2024 a agosto de 2025
Aline_costa510@eq.ufrj.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

Dentre os diversos reagentes utilizados na flotação, o espumante é responsável pela formação, estabilização e controle do tamanho das bolhas, impactando diretamente a eficiência do processo. Neste contexto, o presente trabalho avaliou o efeito da concentração do espumante CADM 24-350 sobre a distribuição do tamanho de bolhas (DTB) em uma célula de flotação Magotteaux, nos sistemas bifásico e trifásico, para as dosagens de 2, 5, 10, 20 e 50 mg/L. As imagens foram obtidas utilizando o equipamento Anglo Platinum Bubble Sizer (APBS) e analisadas pelo *software* APBS. Os resultados mostraram que a presença de minério influenciou significativamente o tamanho das bolhas, diminuindo seu diâmetro com o aumento da concentração de espumante em ambos os sistemas. A distribuição do tamanho da bolha do sistema bifásico apresentou uma faixa mais ampla de 0,125 a 4,5mm e maior quantidade de bolhas que no sistema trifásico. Além disso, o diâmetro médio de Sauter (D_{3,2}) foi mais elevado na presença de partículas, atingindo valores mínimos de 0,05 mm e 0,8 mm para os sistemas bifásico e trifásico, respectivamente para 50mg/L. A concentração crítica de coalescência (CCC) foi atingida no sistema bifásico em 9,8 mg/L e no trifásico em 8,9 mg/L, sugerindo maior resistência à coalescência na presença de partículas sólidas.

Palavras chave: Bolhas; sistema trifásico; sistema bifásico; espumante; distribuição do tamanho de bolha; coalescência.

ABSTRACT

Among the various reagents used in flotation, the frother is responsible for the formation, stabilization, and control of bubble size, directly impacting the efficiency of the process. In this context, the present study evaluated the effect of the concentration of the frother CADM 24-350 on bubble size distribution (BSD) in a Magotteaux flotation cell, under both two-phase and three-phase systems, at dosages of 2, 5, 10, 20, and 50 mg/L. Images were captured using the Anglo Platinum Bubble Sizer (APBS) and analyzed with the APBS software. The results showed that the presence of ore significantly influenced bubble size, reducing its diameter with increasing frother concentration in both systems. The bubble size distribution in the two-phase system exhibited a wider range, from 0.125 to 4.5 mm, and a higher number of bubbles compared to the three-phase system. Moreover, the Sauter mean diameter (D_{3,2}) was higher in

the presence of particles, reaching minimum values of 0.05 mm and 0.8 mm for the two-phase and three-phase systems, respectively, at 50 mg/L. The critical coalescence concentration (CCC) was reached in the two-phase system at 9.8 mg/L and in the three-phase system at 8.9 mg/L, suggesting greater resistance to coalescence in the presence of solid particles.

Keywords: Bubbles, three-phase system; two-phase system; frother; bubble size distribution; coalescence.

1. INTRODUÇÃO

A flotação é um exemplo de química de superfície aplicada, pelo qual minerais podem ser separados de outros, dispersos em uma solução aquosa, contendo, reagentes que controlam suas propriedades de superfície para uma separação seletiva (ALMEIDA et al., 2010)

Entre os reagentes utilizados, o espumante exerce papel fundamental na formação e estabilidade das bolhas. Sua presença na solução contribui para inibir o fenômeno conhecido como coalescência, no qual bolhas próximas se fundem, formando bolhas maiores e menos estáveis. No entanto, essa contribuição só é efetiva até que se atinja uma certa concentração de espumante, denominada concentração crítica de coalescência (CCC). A partir desse ponto, o acréscimo de mais espumante tende a produzir efeitos menos significativos na prevenção da coalescência (CHO e LASKOWSKI, 2002).

A maioria dos estudos sobre espumantes é conduzida em sistemas bifásicos, compostos apenas por ar e água. Contudo, a inclusão da fase sólida em sistemas trifásicos, como ocorre na flotação industrial, altera significativamente as propriedades do meio, tornando o comportamento das bolhas mais complexo e desafiando sua caracterização experimental (GRAU, 2005).

2. OBJETIVO

Estudar a influência da concentração do espumante CADM 24-350 na distribuição do tamanho de bolhas. Além disso, busca-se determinar o diâmetro médio de Sauter (D_{32}) e a concentração crítica de coalescência (CCC) em sistemas bifásico e trifásico de flotação.

3. METODOLOGIA

3.1. Amostras e Reagentes

Foi utilizada uma amostra sulfetada de cobre proveniente de uma planta de beneficiamento de minério de cobre. A amostra foi submetida à caracterização física por granulometria e densidade por picnometria. Em seguida, o minério foi submetido à etapa de moagem, visando à liberação dos minerais de interesse, até atingir uma granulometria com P_{80} em 126 μm . Após essa etapa, a amostra foi homogeneizada e quarteada em alíquotas de 1 kg. Durante os ensaios de flotação, foram utilizados o espumante CADM 24-350 (1%), o coletor PAX (1%) e uma mistura de coletores (1%) contendo Ditiofosfato e Aero 3894. O ajuste de pH para 11,5 foi realizado por meio da adição de uma solução de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) a 5%.

3.2. Teste de Flotação

Os testes de flotação foram realizados em duas fases: bifásica e trifásica. Em ambas, utilizou-se uma célula mecânica Magotteaux, modelo FM001, equipada com uma cuba de acrílico de 3L e acoplada a um agitador mecânico. As condições operacionais foram mantidas constantes, com vazão de ar de 5 L/min e rotação de 1000 rpm. Na etapa trifásica, o circuito consistiu em uma etapa *rougher*. uma alíquota de 1 kg da amostra foi condicionada com o coletor PAX, na dosagem de 25 g/t, em conjunto com o mix de coletores (ditiofosfato e Aero 3894) na dosagem de 10 g/t, durante 2 minutos. Em seguida, o pH da polpa foi ajustado para 11,5 por meio da adição de uma solução de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). As dosagens dos coletores foram mantidas constantes em todos os ensaios enquanto o espumante CADM 24-350 foi avaliado em 2, 5 10, 20 e 50 mg/L. Já na etapa bifásica, os ensaios foram realizados apenas com ar e água, variando nas mesmas dosagens de espumante do sistema anterior.

3.3. Captura e Análise das Imagens

A captura e visualização das bolhas durante os testes de flotação foram realizadas por meio do equipamento Anglo Platinum Bubble Sizer (APBS), comercializado pela empresa Stone Three Mining (África do Sul). As imagens foram obtidas com o auxílio de uma câmera digital Canon PowerShot S95. Para cada ensaio, foram selecionadas ao mínimo três imagens, posteriormente analisadas e processadas no software APBS (Bubble Sizer). Esse software, permite a identificação e medição do diâmetro das bolhas presentes nas imagens.

Na análise, o diâmetro médio de Sauter (D_{32}) foi adotado como parâmetro representativo da distribuição do tamanho de bolhas (DTB), conforme a Equação 1, onde n é o número total de bolhas, i representa a i -ésima bolha, n_i é a quantidade de bolhas com o diâmetro D_i .

As curvas representativas da DTB (D_{32} vs C_f) foram construídas no Microsoft Excel, utilizando a equação de Laskowski (Equação 2) para o ajuste dos dados experimentais e estimativa do diâmetro mínimo de coalescência (dL).

$$D_{3,2} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i * D_i^3}{\sum_{i=1}^n n_i * D_i^2} \quad (1)$$

$$D_{3,2} = D_l + A * e^{-b*cf} \quad (2)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1 apresenta o histograma da distribuição do tamanho de bolhas (DTB) para diferentes dosagens do espumante, no sistema trifásico (Figura 1(a)) e bifásico (Figura 1(b)). Analisando o sistema bifásico, nota-se uma faixa extensa de 0,125 a 4,5 mm. A dosagem de 2 mg/L apresentou a faixa mais ampla de 0,25 a 4,5 mm, com sua maior concentração de bolhas na faixa de 1,0 a 1,4 mm. A partir da dosagem de 10 mg/L, observa-se um comportamento semelhante entre as concentrações superiores, com bolhas variando de 0,17 a 2,0 mm e predominância na faixa de 0,35 a 0,5 mm. Apenas a dosagem de 50 mg/L apresentou maior pico entre 0,25 e 0,35 mm. Já para o sistema trifásico, a distribuição variou entre 0,17 e 4,0 mm. Contudo, as concentrações de 2, 5, 10 e 20 mg/L apresentaram picos na faixa mais baixa entre 0,17 a 0,25 mm. A concentração de 50 mg/L, por sua vez, resultou sua maior quantidade de bolhas entre 0,7 e 1,0 mm. Esse comportamento indica que maiores concentrações de espumante promovem a maior inibição da coalescência, formando bolhas menores e, consequentemente, maior número de bolhas.

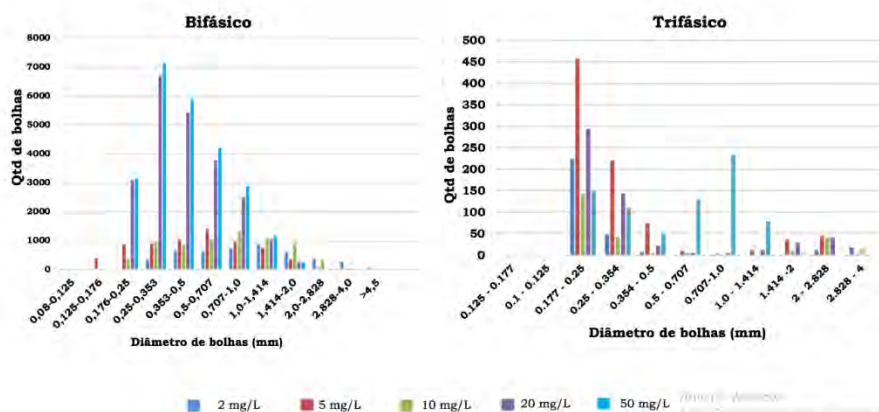


Figura 1: Distribuição de tamanho de bolha para as dosagens 2, 5, 10, 20, 50 mg/L do CADM 24-350 para o sistema trifásico (a) e bifásico (b).

É possível observar na Figura 2 que o aumento da concentração de espumante provocou uma redução significativa nos valores do diâmetro médio de Sauter ($D_{3,2}$) atingindo seu menor valor em 0,05 mm no sistema bifásico e 0,8 mm para o trifásico na maior dosagem. Além disso, nota-se que a adição do minério provocou um acréscimo no tamanho da bolha. Contudo, ao comparar ambas CCCs, observou-se que para o sistema bifásico ocorreu em uma concentração

ligeiramente mais elevada, em torno de 9,6 mg/L, enquanto no sistema trifásico foi observada por volta de 8,9 mg/L. Essa diferença pode estar relacionada à interferência das partículas sólidas na atuação do espumante na interface gás-líquido, devido sua capacidade de reduzir a área disponível para adsorção do espumante, antecipando o ponto de saturação necessário para impedir a coalescência. Esse comportamento corrobora os resultados obtidos por Grandon, Álvarez e Gómez (2022), que também observaram valores mais baixos de CCC em sistemas trifásicos.

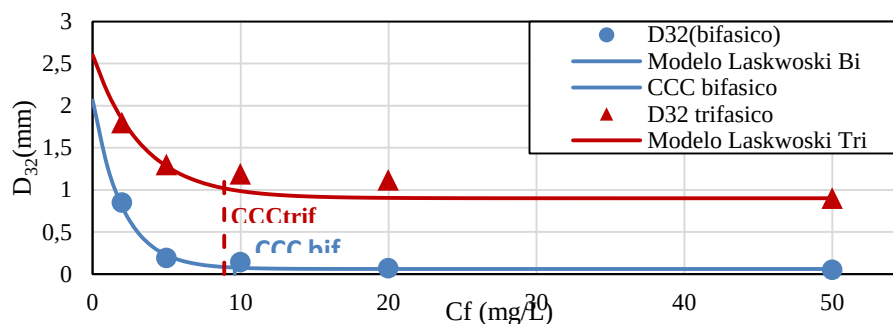


Figura 2: Diâmetro médio de Sauter ($D_{3,2}$) em função da concentração de espuma para os sistemas bifásico (azul) e trifásico (vermelha).

5. CONCLUSÕES

Este estudo avaliou os efeitos do espumante CADM 24-350 nos sistemas bifásico e trifásico de flotação para diferentes dosagens, constatou-se para os dois sistemas que o aumento na concentração do espumante diminui o diâmetro das bolhas até atingir CCC, onde passa a não ter variações significativas no tamanho das bolhas. Além disso, o sistema bifásico apresentou uma distribuição de tamanho de bolhas de 0,125 a 4,5 mm com 7.000 bolhas enquanto o trifásico apresentou uma faixa de 0,17 a 4,0 mm com pico de 450 bolhas, evidenciando bolhas menores e em maior quantidade sem a presença de minério. Essa mesma tendência foi observada nos seus diâmetros médios de Sauter ($D_{3,2}$) tendo seu menor valor, para 50 mg/L, com 0,05 mm e 0,8 para o bifásico e o trifásico, respectivamente. No entanto, para atingir a concentração crítica de coalescência (CCC), o bifásico demandou maior concentração de espuma com valor de 9,6 mg/L em comparação ao trifásico que atingiu 8,9 mg/L.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores Hudson J.B. Couto e Felipe Alves, ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, ao Dr. Elves Mاتيolo e toda equipe do CETEM pelo apoio e pela infraestrutura.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CHAVES, A.P.; LEAL FILHO, L.S.; BRAGA, P.F.A. **Flotação**. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.A. (org.). *Tratamento de minérios*. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. cap. 10, p. 463-513.
- CHO, Y.; LASKOWSKI, J. S. **Effect of flotation frothers on bubble size and foam stability**. *International Journal of Mineral Processing*, v. 64, n. 2-3, p. 69-80, 2002.
- GRANDON, S.; ÁLVAREZ, F.; GÓMEZ, C. **Influence of solid particles on the critical coalescence concentration in flotation systems**. *Minerals Engineering*, v. 178, p. 107431, 2022.
- GRAU, R.A.; HEISKANEN, K. **Bubble size distribution in laboratory scale flotation cells**. *Minerals Engineering*, v. 18, n. 12, p. 1164-1172, 2005.

**ANÁLISE DE TÚMULOS DE PERSONALIDADES E EX-PRESIDENTES DO
BRASIL LOCALIZADOS NO CEMITÉRIO SÃO JOÃO BATISTA,
RIO DE JANEIRO**

**ANALYSIS OF TOMBS OF FAMOUS AND FORMER PRESIDENTS OF
BRAZIL LOCATED IN THE SÃO JOÃO BATISTA CEMETERY,
RIO DE JANEIRO**

Ana Rafaela Soalheiro Varella Pitta Ribeiro

Aluna de Graduação em Geologia, 9º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: julho de 2024 a julho de 2025
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

Nuria Fernândes Castro

Coorientadora, Engenheira de Minas, D.Sc.
ncastro@cetem.gov.br

RESUMO

O Cemitério São João Batista, no Rio de Janeiro é uma necrópole famosa por apresentar lápides suntuosas, esculpidas em rochas nacionais e internacionais de pessoas destacadas da sociedade. O presente trabalho identificou, descreveu, analisou o estado de conservação dos litotipos e efetuou a coleta de sujidades, quando possíveis, que foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS), por Raman e por Difractometria de Raios-X (DRX) dos túmulos de 17 celebridades e ex-presidentes. A identificação dos litotipos mostrou uma variabilidade de rochas ígneas e metamórficas predominantemente nacionais. A interpretação dos dados obtidos na avaliação *in loco*, MEV-EDS, Raman e DRX mostraram alterações intempéricas nos túmulos associados a exposição ambiental, como fissuras, fraturas, spray salino, colonização biológica e escurecimento das rochas devido a proximidade com o perímetro urbano (emanações gasosas de veículos). Os túmulos dos ex-presidentes apresentaram-se menos conservados em comparação aos das celebridades, porém, ainda assim possuem um alto potencial geoturístico.

Palavras chave: Cemitério São João Batista, túmulos, alterações ambientais.

ABSTRACT

The São João Batista Cemetery, in Rio de Janeiro, is a necropolis famous for its famous tombstones, carved from national and international rocks of prominent people in society. This study identified, described and analyzed the state of conservation of the lithotypes and collected dirt, where possible, which was analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM-EDS), Raman and X-ray diffractometry (XRD) of the tombs of 17 celebrities and former presidents. The identification of the lithotypes showed a variability of predominantly national igneous and metamorphic rocks. The interpretation of the data *in loco*, SEM-EDS, Raman and XRD showed weathering changes in the tombs associated with environmental exposure, such as

cracks, fractures, salt spray, biological colonization and darkening of the rocks due to their proximity to the urban perimeter (gas emissions from vehicles). The tombs of former presidents were less well preserved than those of celebrities, but they still have high geotourism potential.

Keywords: São João Batista Cemetery, tombs, environmental changes.

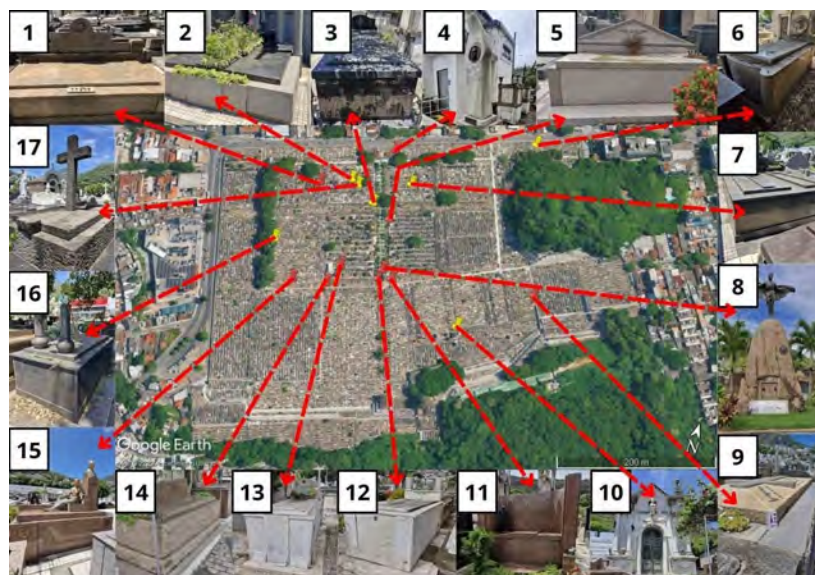
1. INTRODUÇÃO

A chegada dos portugueses ao Brasil impôs à colônia uma adequação aos costumes europeus, influenciando até mesmo na relação de seus habitantes com a morte. As pessoas falecidas passaram a ser sepultadas em igrejas, criando uma intensa conexão entre os vivos e mortos. Entretanto, em meados do século XIX, a cidade do Rio de Janeiro foi assolada por uma epidemia de febre amarela, aumentando a demanda por túmulos e a necessidade de locais adequados para essa finalidade (medidas sanitárias), nesse contexto foi criado o Cemitério São João Batista (FIGUEIREDO, 2012).

Estabelecido no terreno de uma antiga chácara no bairro de Botafogo e inaugurado em 1852, o Cemitério São João Batista é conhecido como o reduto das estrelas. Durante o início do século XX, quando Botafogo passou a ser frequentado pela elite carioca, esse espaço fúnebre transformou-se em um local de lazer para a alta sociedade, e visitá-lo era sinal de status (MONTEIRO, 2017). Assim, os mais afortunados contratavam artistas renomados para que criassem verdadeiras obras de arte nas sepulturas de seus entes queridos, tornando a necrópole um lugar suntuoso (NOGUEIRA, 2013). Atualmente, visitar o Cemitério São João Batista é deparar-se com conhecimentos históricos, artísticos e geológicos reunidos em um só lugar.

Cemitérios como o São João Batista podem ser considerados “museus a céu aberto”, sendo propícios para pesquisas de diversas áreas, como o geoturismo cemiterial. Esta segmentação do turismo, que tem ganhado notoriedade em países europeus e nos Estados Unidos, tem como foco a geodiversidade presente em necrópoles e a riqueza da arte tumular (DEL LAMA, 2018).

Desta forma, estudar o Cemitério São João Batista é viabilizar a difusão dos conhecimentos reunidos para a sociedade. Assim, para o presente trabalho foram selecionados 17 túmulos, como indicados na Figura 1.



Fonte: Adaptado de Google Earth Pro versão 7.3.6.10201.

Figura 1: Localização e imagem dos túmulos: 1) Chacrinha; 2) Eurico Gaspar Dutra; 3) Arthur da Costa e Silva; 4) Orville Derby; 5) Tom Jobim; 6) Arthur da Silva Bernardes; 7) José Linhares; 8) Santos Dumont; 9) Vinicius de Moraes; 10) Floriano Peixoto; 11) Carmen Miranda; 12) Vicente Celestino; 13) Clara Nunes; 14) Cazuza; 15) Ary Barroso; 16) Emílio Garrastazú Médici; e 17) Nilo Peçanha.

Legenda: Marcações amarelas para ex-presidentes e marcações vermelhas para celebridades.

2. OBJETIVO

Os objetivos deste trabalho foram a identificação, a descrição e a análise do estado de preservação das rochas presentes em túmulos de famosos e ex-presidentes do Brasil situados no cemitério São João Batista, no bairro de Botafogo, Rio de Janeiro, para a verificação de seu potencial geoturístico.

3. METODOLOGIA

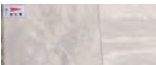
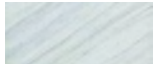
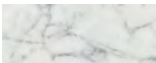
Foram selecionados ex-presidentes e famosos sepultados no Cemitério São João Batista presentes na listagem fornecida pela necrópole. Posteriormente efetuou-se pesquisas bibliográficas acerca de fatores ambientais que influenciam na alteração das lápides, avaliação *in loco* para a identificação das rochas e a análise do estado de conservação (ICOMOS, 2008). Quando possível, efetuou-se a coleta de sujidades que foram submetidas a ensaios de Espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura e espectroscopia por Dispersão de Elétrons (MEV-EDS) e a Difração de Raios-X.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2 Litotipos dos Túmulos

As lápides apresentam diversos revestimentos pétreos distintos (Tabela 1), sendo 3 de origens metamórficas distintas e 8 de origem ígnea.

Tabela 1: Litologias presentes nos túmulos, com suas respectivas origens, proveniências, designações comerciais, sepulturas nas quais foram identificadas e suas respectivas imagens.

Litologia	Origem	Proveniência	Designação Comercial	Túmulos	Imagens
Mármore	Metamórfica	Brasil	Mármore Branco Nacional	Orville Derby, Clara Nunes e Vicente Celestino	
Mármore	Metamórfica	Brasil	Mármore Branco Cachoeiro	Vicente Celestino	
Mármore	Metamórfica	Itália	Mármore Carrara	Vicente Celestino, Floriano Peixoto e Arthur Bernardes	
Quartzo-Diorito	Ígnea	Brasil	Preto Tijuca	Médici, Eurico Gaspar Dutra, Arthur da Costa e Silva e José Linhares	
Granito	Ígnea	Brasil	Cinza Andorinha	Nilo Peçanha, Vinicius de Moraes e Eurico Gaspar Dutra	
Granito	Ígnea	Brasil	Amarelo Capri	Arthur Bernardes	
Granito	Ígnea	Brasil	Vermelho Bragança	Santos Dumont	
Granito	Ígnea	Brasil	Vermelho Capão Bonito	Carmen Miranda Ary Barroso	
Granito	Ígnea	Brasil	Vermelho Capri	José Linhares	
Granito	Ígnea	Brasil	Granito Juparaná	Cazuza, Chacrinha	
Granito	Ígnea	Não identificado	Não identificado	Tom Jobim	

4.3 Análise *in loco*, Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (MEV-EDS), Espectroscopia Raman e Difratometria de Raios-X

A análise *in loco* revelou 7 formas de alteração presentes nos túmulos conforme especificado na Tabela 2. As sujidades foram analisadas por microscopia eletrônica com espectroscopia por dispersão de elétrons (MEV-EDS) identificando os elementos presentes e dependendo da quantidade de amostra também efetuou-se o DRX e o Raman.

A comparação dos resultados obtidos pela análise *in loco*, MEV-EDS, DRX e Raman mostraram-se correlacionáveis a composição da rocha no túmulo e a fatores externos, como por exemplo a presença do carbono (C) associando-se a utilização de ceras (poliuretano) aplicadas para a conservação da rocha como identificado no túmulo do Cazuzu.

A gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) presente no túmulo do Arthur Bernardes e Floriano Peixoto está associada a exposição e a alteração da rocha. O enxofre (S) relaciona-se a poluição ambiental devido a combustão produzida pelos veículos terrestres que transformou o mineral calcita (CaCO_3), presente no mármore, para a gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), frequente nos resultados do Raman e que por vezes está presente no túmulo que foi originado e em alguns casos sofreu a ação do transporte pelo vento.

A presença dos elementos Na e do Cl podem estar relacionados a rocha e/ou spray salino face a proximidade do cemitério com o mar e por fim o cobalto e a prata relacionam-se a alterações das ligas metálicas utilizadas para formar as letras das lápides, como identificado no túmulo do Floriano Peixoto.

Tabela 2: Resultados dos ensaios aos quais os túmulos foram submetidos.

Túmulo	Análise <i>in loco</i>	MEV-EDS	Relação entre a Litologia e minerais encontrados no DRX	Raman
Arthur Bernardes	Sujidades	C, O, Al, Si, P, S, K, Ca, Sn, Cu, Mg, Ti, Fe	Litologia: Granito. DRX: Quartzo, microclina, caulinita, anortita, muscovita e gibbsita.	Gesso (Gipsita)
Chacrinha	Sujidades	C, O, S, Cl, Zn, Si, Ca, Fe, P, Mg, Ti	Litologia: Granito DRX: *	*
Cazuzu	Sujidades	C, O, Mg, P, S, K, Ca, Si, Al	Litologia: Granito DRX: *	Gesso (Gipsita) Poliuretano
Tom Jobim	Sujidades	*	*	*
Carmen Miranda	Sujidades	*	*	*
Vicente Celestino	Sujidades	*	*	*
Ary Barroso	Sujidades	*	*	*
Vinicius de Moraes	Sujidades	*	*	*
Arthur da Costa e Silva	Sujidades e manchas	C, O, Mg, Al, Si, K, Ti, Fe, S	Litologia: Quartzó-Diorito Quartzo, microclina, albita, muscovita, magnetita.	Gesso (Gipsita)
José Linhares	Sujidades e manchas	*	*	*
Eurico Gaspar Dutra	Sujidades e manchas	*	*	*
Orville Derby	Sujidades, fissuras e/ou fraturas.	*	*	*
Clara	Sujidades, fissuras	*	*	*

Nunes	e/ou fraturas.				
Nilo Peçanha	Sujidades e colonização biológica (líquens e/ou plantas).	*		Litologia: Granito. DRX: quartzo, microclina e albita.	Gesso (Gipsita)
Médici	Sujidades e colonização biológica.	C, O, Al, Si, K, Fe, Ca, S, Mg, Na		Litologia: Quartzo-Diorito. DRX: microclina, quartzo, albita, muscovita e caulinita.	Gesso (Gipsita)
Santos Dumont	Sujidades e colonização biológica.	*		*	*
Floriano Peixoto	Fraturas, manchas, sujidades, crosta negra e colonização biológica (plantas)	C, O, Si, C, O, Al, Si, Ca, Fe, Mg, S		Litologia: Mármore DRX: calcita, quartzo, gibbsita, caulinita, muscovita e albita.	Carrara, gipsita, NaCl, areia (sílica), Co ₃ O ₄ e Ag

Legenda: * Não possui a análise (impossibilidade de amostragem).

5. CONCLUSÕES

A partir do presente trabalho pôde-se concluir que os túmulos dos famosos em geral estão muito bem preservados em comparação aos dos ex-presidentes. Estes últimos necessitam de uma maior atenção quanto à conservação. Grande parte das lápides dos famosos apresentam QR codes contendo um resumo de suas histórias, portanto, sugere-se que sejam adicionados os códigos nos túmulos que não os tenham, e que sejam incluídas informações referentes aos litotipos no site dos que os tenham. A variabilidade nacional e internacional das rochas utilizadas nos diversos túmulos, a beleza destas associadas não só as características visuais do litotipo mas também às diversas formas de entalhes na rocha tornando-as obras artísticas diversas, a proximidade do perímetro urbano em uma zona favorável do Rio de Janeiro, a importância de se manter viva a memória das celebridades que tanto contribuíram para a nossa sociedade, tornam o local de suma importância para a prática do geoturismo cemiterial.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CETEM pela infraestrutura, a Michelle Teixeira e a Bruno Piacesi pelo apoio nas análises, ao CNPq pela concessão da bolsa e à administração do Cemitério São João Batista.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DEL LAMA, E.A. 2018. Potential for Urban Geotourism: Churches and Cemeteries. *Geoheritage*, vol. 11, p. 717-728.
- FIGUEIREDO, O.M. 2012. Desvendando as necrópoles da cidade do Rio de Janeiro: o exemplo do Cemitério São João Batista. Dissertação (Mestrado em Gestão e Estruturação do Espaço Geográfico) - Instituto de Geografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 84p.
- ICOMOS (International Council of Monuments and Sites). 2008. Glossário Ilustrado das Formas de Deterioração da Pedra. 83p.
- NOGUEIRA, R.S. 2013. Quando um cemitério é patrimônio cultural. Dissertação (Mestrado em Memória Social) - Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro, 128p.
- MONTEIRO, J.O. 2017. A morte e suas representações na sociedade: a arte em desvelar o Cemitério São João Batista/RJ como atrativo turístico. Dissertação (Mestrado em Bens Culturais e Projetos Sociais) - Fundação Getúlio Vargas, 174p.

**ANÁLISE DO FLUXO DE MATERIAIS COM POTENCIAL DE
RECUPERAÇÃO A PARTIR DOS VEÍCULOS EM FINAL DE VIDA ÚTIL**
**MATERIAL FLOW ANALYSIS OF END-OF-LIFE VEHICLES WITH
RECOVERY POTENTIAL**

Anna Fátima Freitas Valente

Aluno de Graduação da Engenharia Ambiental 8º período
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: setembro de 2024 a agosto de 2025
valente.anna.20221@poli.ufrj.br

Lúcia Helena Xavier

Orientador, Bióloga, D.Sc.
Coordenação de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA/CETEM
lxavier@cetem.gov.br

RESUMO

Com uma frota circulantes de cerca de 124 milhões de veículos em 2024, o Brasil possui um potencial estratégico de recuperação de materiais secundários a partir dos veículos em final de vida útil (VFV). A eletrificação da mobilidade tem resultado em maior concentração de minerais críticos e estratégicos (MCE) nos veículos e, desta forma, aumentando a viabilidade dos processos de mineração urbana e reciclagem no setor. Este estudo apresenta a análise fluxo de materiais (MFA) aplicada aos veículos pós-consumo no Brasil. Os resultados evidenciam o potencial de recuperação de frações materiais, como o aço, por exemplo, estimado em 31,8 milhões de toneladas para o descarte de cerca de 60 milhões de VFV, valor superior ao consumo aparente nacional em 2024. Conclui-se que a recuperação de materiais, dentre os quais os MCE, a partir dos VFV pode representar uma importante contribuição para o suprimento mineral a partir de fontes de materiais secundários.

Palavras chave: Veículos em final de vida útil (VFV), minerais críticos e estratégicos, mineração urbana.

ABSTRACT

With a circulating fleet of around 124 million vehicles in 2024, Brazil has a strategic potential for recovering secondary materials from end-of-life vehicles (VFV). The electrification of mobility has resulted in a greater concentration of critical and strategic minerals (MCE) in vehicles and, in this way, increasing the viability of urban mining and recycling processes in the sector. This study presents material flow analysis (MFA) applied to post-consumer vehicles in Brazil. The results highlight the potential for recovery of material fractions, such as steel, for example, estimated at 31.8 million tons for the disposal of around 60 million VFV, a value higher than the apparent national consumption in 2024. It is concluded that the recovery of materials, including MCE, from VFV can represent an important contribution to the mineral supply from secondary material sources.

Keywords: End-of-life vehicles (EoLV), critical and strategic minerals, urban mining.

1. INTRODUÇÃO

A economia global enfrenta um momento decisivo marcado pela urgente necessidade de transição para uma matriz energética de baixo carbono. A economia circular desponta como uma estratégia essencial, ao reintegrar materiais ao ciclo produtivo, reduzindo tanto a geração de resíduos quanto as perdas energéticas.

A recuperação de veículos ao final de sua vida útil destaca-se como estratégia ambiental e de suprimento de minerais críticos, essenciais à transição energética e às tecnologias de baixo carbono. Em 2024, o Brasil contava com mais de 60 milhões de veículos, parte deles obsoletos e passíveis de desmontagem e reaproveitamento (SINDIPEÇAS, 2025).

Materiais presentes nesses veículos, como aço, plástico e vidro, estão associados a processos produtivos com uso intensivo de energia. O aumento da circularidade nas cadeias de produção desses componentes reduz a energia demandada e as emissões de carbono. A frota brasileira possui potencial para a recuperação de minerais críticos e estratégicos, como lítio e cobre, impulsionado pela eletrificação da mobilidade que resulta no crescimento da frota de veículos elétricos e híbridos (ELWERT, 2025), que, segundo a Agência Internacional de Energia (IEA), demandam o dobro de cobre e manganês em comparação aos convencionais.

A mineração urbana surge como uma fonte de recuperação de materiais secundários a partir de reservas antropogênicas, contribuindo para a economia circular ao reintegrar recursos ao ciclo produtivo, reduzir resíduos, perdas materiais e energéticas, e diminuir emissões. Em comparação à mineração tradicional, consome menos energia e tem baixa taxa de emissão de GEE (XAVIER, 2023). Diante disso, torna-se essencial analisar o fluxo de materiais nos veículos a fim de propor estratégias de gestão eficiente e sustentável.

2. OBJETIVO

O presente estudo teve como objetivo principal realizar a Análise do Fluxo de Materiais (MFA) presentes ao longo do ciclo de vida dos veículos em final de vida útil, com o intuito de mapeá-los e quantificá-los a partir da perspectiva dos VFV como fonte de recuperação de materiais secundários por meio da mineração urbana.

3. METODOLOGIA

O presente estudo utilizou como abordagem metodológica a Análise do Fluxo de Materiais (MFA) a partir da recuperação de veículos em final de vida, com visualização de dados a partir do gráfico Sankey. A Análise de Fluxo de Materiais (MFA) é uma abordagem sistemática utilizada para quantificar e avaliar os fluxos físicos de materiais em um sistema definido. Baseia-se no princípio do balanço de massa, considerando todas as entradas, saídas, fluxos internos e estoques de material ao longo do tempo.

Para estimar qualitativamente o potencial de recuperação de materiais, foi realizado o levantamento de artigos científicos, regulamentações, documentos e relatórios governamentais relacionados com a composição dos veículos de forma a fundamentar propostas de estratégias para a gestão eficiente dos materiais, contribuindo para a recuperação de valor, segundo os princípios da economia circular.

4. RESULTADOS

Diante da necessidade de destinação dos VFV e recuperar minerais críticos e estratégicos (MCE), destaca-se a mineração urbana com a recuperação e materiais secundários.

A frota circulante brasileira tem apresentado crescimento contínuo, alcançando um total de 123.974.520 veículos no final do ano de 2024, um aumento de cerca de 4% em relação ao ano anterior (SENATRAN, 2025). A composição da frota consiste, principalmente, em veículos

convencionais, aqueles que utilizam motores de combustão interna alimentados principalmente por combustíveis fósseis, e veículos elétricos, aqueles que possuem um motor elétrico. Apesar do crescimento numérico, observa-se um envelhecimento progressivo da frota.

Em 2024, a idade média da frota circulante brasileira era de 10 anos e 11 meses, refletindo um processo de envelhecimento observado desde 2014 (Figura 1). O uso prolongado de um veículo é atribuído a fatores econômicos, como a redução do poder de compra e o aumento dos preços dos veículos novos (SINDIPEÇAS, 2025). Veículos mais antigos tendem a consumir mais combustíveis fósseis e emitir mais poluentes, contribuindo para o acúmulo de inservíveis nos pátios do DETRAN e ampliando o estoque antropogênico de materiais passíveis de recuperação pela mineração urbana.

		2024
Frota circulante total		10 anos e 11 meses
	Automóveis	11 anos e 2 meses
	Comerciais leves	8 anos e 11 meses
	Caminhões	12 anos e 2 meses
	Ônibus	11 anos e 4 meses
	Motocicletas	8 anos

Figura 1: Idade média de diferentes tipos de veículos (Adaptado de Sindipeças, 2025).

A desmontagem como forma de destinação final dos veículos no Brasil é regulamentada pela Lei nº 12.977/2014 e pela Resolução CONTRAN Nº 611 DE 24/05/2016, sendo realizada em Centros de Reciclagem Veicular (CRVs) registrados pelos DETRANs. Nos CRVs, os veículos recolhidos passam pelas etapas de pré-tratamento, desmontagem, trituração e tratamento, onde os materiais separados são encaminhados à reciclagem, recuperação energética ou disposição em aterros.

Diversos canais produtivos da logística reversa de veículos já se encontram estabelecidos e com grau de maturidade compatível com os mercados internacionais, como o rerrefino dos óleos lubrificantes. No entanto, há a necessidade de consolidação de técnicas de rastreabilidade e recuperação de peças, partes, componentes e materiais em alinhamento aos princípios da economia circular.

Os veículos automotivos são formados por uma variedade de materiais, como aço, plásticos, borracha e vidro. Estima-se que os metais ferrosos correspondem à maior parcela do peso total dos VFVs (68%) e possuem alto índice de reciclagem, com apenas 5% dessa fração sendo destinada a aterros (COIMBRA, 2017). Este mesmo autor afirma que mais de 50 milhões de veículos alcançam o final de sua vida útil por ano em todo o mundo, com cerca de 6 milhões sendo na Europa.

Kim et al. (2022) aplicaram uma MFA dinâmica aos VFV na Coreia do Sul, considerando dados da frota e etapas como localização, desmontagem e tratamento dos resíduos. Estudos indicam que os veículos são compostos por 51,3-54,8% de aço, 7,5-8% de plástico, 2,5% de vidro e 34,7-38,7% de outros materiais, dos quais 2,19-13,29% correspondem aos MCEs.

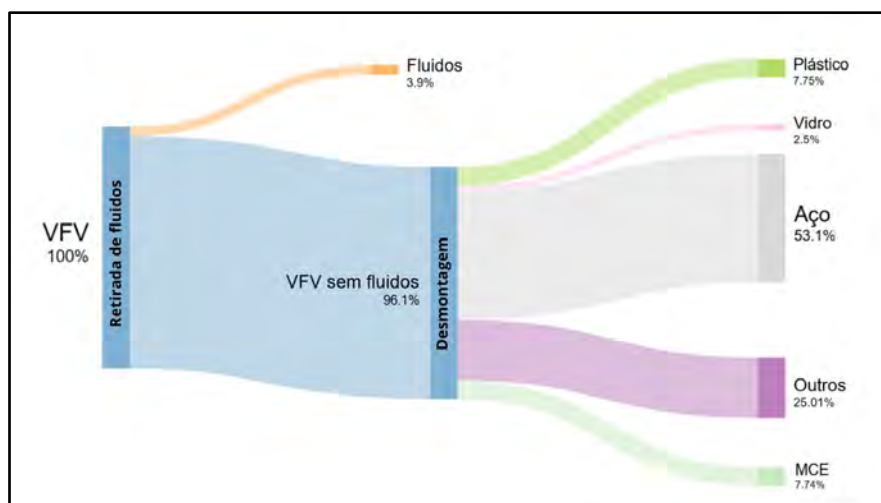


Figura 2: Análise do fluxo de materiais (MFA) de processamento de VFV.

O aço compõe cerca de 53,1% dos automóveis, destacando-se pelo alto potencial de recuperação e por ser reciclado diversas vezes sem que haja perda de qualidade. No Brasil, o aço é majoritariamente produzido pela rota integrada (80%), cujos alto-fornos respondem por 75% das emissões de CO₂ do setor (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2010). A reciclagem em fornos arco elétricos alia alta eficiência energética a baixas emissões, sendo compatível com os princípios da economia circular (VALENTE e XAVIER, 2024).

Estima-se que cerca de 7,75% do veículo é composto por plástico e 2,5% por vidro (VIEYRA et al., 2022). Os MCEs representam cerca de 7,74% do peso dos veículos, considerando a média simples entre modelos convencionais (2,19%) e elétricos (13,29%) (IEA, 2021). Sua recuperação apresenta elevado potencial, com aplicações como: cobre reutilizado em fios condutores e baterias; manganês em ligas metálicas especiais e sistemas eletroquímicos; e terras raras em componentes eletrônicos e tecnologias.

Teoricamente, considerando um cenário com 60 milhões de veículos obsoletos e um peso médio mínimo estimado por veículo de 1 toneladas, cerca de 31,8 milhões de toneladas de aço e 4,5 milhões de toneladas de plásticos poderiam ser recuperados. Considerando o consumo anual aparente em 26,1 milhões de toneladas no Brasil (AÇO BRASIL, 2024), a reciclagem do aço a partir de VFV poderia ser suprida pelo aço veicular recuperado.

5. CONCLUSÕES

Os veículos em final de vida (VFV) representam uma importante fonte de MCE secundários no Brasil em razão de critérios como a ampla diversidade de materiais que constituem os VFV, os volumes resultantes da frota circulante, equivalente a cerca de 124 milhões de veículos em 2024, bem como a maturidade da cadeia de reciclagem de sucata metálica nacional. As recentes regulamentações do setor para a gestão de resíduos podem contribuir para a consolidação da cadeia de valor da reciclagem e incentivar a manufatura reversa e a mineração urbana, cumprindo os princípios da economia circular.

6. AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem a bolsa concedida pelo CNPq para o desenvolvimento da pesquisa (Processo 129556/2024-6) e à Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação SETEC/MCTI por apoiar o Projeto RECUPER3 (Processo nº 01207.000234/2023-06) realizado pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AÇO BRASIL, 2024. **Dados do Setor**. <https://www.acobrasil.org.br/site/dados-do-setor/>.

BRASIL. Ministério dos Transportes. **Estatísticas – Frota de veículos**. Disponível em: <https://www.gov.br/transportes/pt-br/assuntos/transito/conteudo-Senatran/estatisticas-frota-de-veiculos-senatran>. Acesso em: 21 jun. 2025.

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).

ELWERT, Thomas et al. **Current developments and challenges in the recycling of key components of (Hybrid) electric vehicles**. Basel: MDPI AG, 2016. Resources, v. 1, p. 25-60, 2016. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2313-4321/1/1/25>>. Acesso em: 29 maio 2025.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions**. Paris: IEA, 2021. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/the-role-of-critical-minerals-in-clean-energy-transitions/executive-summary>. Acesso em: 30 maio 2025.

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. 2025.

SINDIPEÇAS. **Anuário da Indústria Brasileira de Autopeças 2025**. São Paulo: Sindipeças, 2025. Disponível em: <<https://virapagina.com.br/sindipecas2025/56/>>. Acesso em: 30 maio 2025.

VALENTE, A.F.F.; XAVIER, L.H. **Circularidade do aço em veículos em final de vida útil**. 2024. Mineralis – CETEM. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/2871>>. Acesso em: 8 jul. 2025.

VIEYRA, H.; MOLINA-ROMERO, J. M.; CALDERÓN-NÁJERA, J. D. D.; SANTANA-DÍAZ, A. Engineering, recyclable, and biodegradable plastics in the automotive industry: a review. **Polymers**, Basel, v. 14, n. 16, p. 3412, 2022. DOI: 10.3390/polym14163412.

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

ESTUDO DOS PIGMENTOS USADOS POR CÂNDIDO PORTINARI

STUDY OF PIGMENTS USED BY CÂNDIDO PORTINARI

Brunna Rodrigues Barresi Mello

Aluno de Graduação em Conservação e Restauração 14º período, UFRJ

Período PIBIC/CETEM: setembro de 2024 a agosto de 2025

rosascordecarmim@gmail.com

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

Orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.

rcarlos@cetem.gov.br

Marcelle Lemos Amorim de Cerqueda

Coorientadora, Geóloga, D.Sc.

cerquedapci@gmail.com

Claudia Regina Nunes

Coorientadora, Conservação e Restauração, M.Sc. - Iphan.

claudianunesconservadora@gmail.com

RESUMO

Cândido Portinari foi um renomado pintor brasileiro. Além de dominar e experimentar diferentes técnicas em suas pinturas, o artista se preocupava com a conservação de suas obras, com isso, muitas vezes preparava suas próprias tintas. O presente trabalho teve como objetivo investigar as características e a composição química de 25 pigmentos que pertenceram ao pintor Cândido Portinari, com o intuito de ampliar o conhecimento sobre os materiais utilizados em seu processo criativo, contribuir para a conservação de suas obras e auxiliar em futuras análises in situ. Constatou-se que a maioria dos pigmentos analisados era de origem mineral, incluindo tanto pigmentos naturais quanto artificiais. Observou-se ainda que os nomes nos frascos originais de Portinari nem sempre correspondiam à composição esperada dos pigmentos, o que ressalta a relevância da interdisciplinaridade e das análises físico-químicas no emprego da arte para a compreensão mais precisa da paleta e práticas artística de Portinari.

Palavras chave: Pintura, conservação e restauração, materiais

ABSTRACT

Cândido Portinari was a renowned Brazilian painter. Besides mastering and experimenting with different techniques in his paintings, the artist was concerned with the conservation of his works, often preparing his own paints. The present work aimed to investigate the characteristics and chemical composition of 25 pigments that belonged to the painter Cândido Portinari. This investigation aims to broaden our understanding of the materials used in his creative process, consequently contributing to the conservation of his works and supporting future in situ analyses. Most of the pigments analyzed were found to be of mineral origin, including both natural and synthetic types, with occurrences of both common and rare materials. It was also observed that the labels on Portinari's original containers did not always correspond to the actual pigment compositions, highlighting the importance of interdisciplinary and physicochemical analyses in achieving a more accurate understanding of his palette and artistic practices.

Keywords: Painting, conservation and restoration, materials.

1. INTRODUÇÃO

Cândido Portinari (1903-1962), renomado pintor brasileiro, deixou um acervo de mais de 4.600 obras, marcadas pela representação da cultura e sociedade brasileira, além do domínio técnico e da constante experimentação (PORTINARI, 2000). Diversos estudos investigaram os materiais e técnicas que utilizava, contribuindo para a compreensão e conservação de sua produção (NUNES et al., 2020; ROSADO, 2011). No entanto, a complexidade das misturas normalmente presentes em pinturas dificulta as análises, tornando relevante o estudo dos pigmentos que ele possuía de forma isolada. Pigmentos são substâncias sólidas pulverizadas capazes de conferir cor. Eles costumam estar associados a cargas ou extensores, materiais incolores que ajustam propriedades físicas da tinta e reduzem custos de produção. Podem ser naturais de origem vegetal, animal ou mineral ou artificiais, quando produzidos em laboratório. Um mesmo pigmento pode ter diferentes nomes ao longo da história, conforme a região, método de obtenção ou cor. Para padronizar essa nomenclatura, foi criado o sistema Color Index (C.I.), que classifica os pigmentos pela composição química, independentemente dos nomes tradicionais ou comerciais (MAYER, 2006).

2. OBJETIVO

O presente estudo visa identificar a composição de alguns dos pigmentos que pertenceram ao pintor Cândido Portinari.

3. METODOLOGIA

Foram avaliados 25 pigmentos que pertenceram ao pintor Cândido Portinari. A composição mineralógica dos pigmentos foi investigada por meio da técnica de difração de raios-X (DRX) realizada com um difratômetro Bruker-D8 Endeavor. Além de avaliação em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), utilizando detector da marca Bruker Nano GmbH. As cores foram determinadas por colorimetria com espectrofotômetro portátil da marca BYK. Por fim, utilizou-se um estereomicroscópio da marca Carl Zeiss para auxílio na diferenciação entre a variante natural e artificial do pigmento azul ultramar.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Amostragem

As amostras (Figura 1) encontram-se enumeradas de 01 a 25 e intituladas de acordo com os rótulos dos recipientes mantidos por Portinari (Figura 2). Todos os resultados foram agrupados na Tabela 1.

4.2. Análise Mineralógica (DRX)

Dentre os pigmentos azuis, as amostras 01 (*Azul de Cobalto A.G.*) e 04 (*Bleu Ultramar*) contêm lazurita, mineral típico do pigmento Azul Ultramar (PB29), seja de origem sintética ou natural (ASHOK, 1993). Percebe-se que, apesar do nome, a amostra 01 não possui cobalto confirmado, o que é comum em pigmentos de tonalidade azul semelhante (MYERS, 2016). A amostra 03 (*Cobalto Claro*) revelou silicato de cobre e cálcio, mineral análogo à cuprivaíta, característico do Azul Egípcio (PB31), e não cobalto. Essa incongruência pode estar relacionada ao uso histórico do termo "Ceruleo", atualmente associado ao pigmento Cobalto Claro (PB35), mas que antes do século XIX era utilizado para designar o Azul Egípcio. Somente a amostra 02 (*Blue de Cobalt*) apresentou óxido de cobalto e alumínio, condizente com o Azul de Cobalto (PB28) (EASTAUGH et al., 2004).

Sobre os pigmentos verdes, a análise da amostra 05 (*Vert de Chrome A.G.*) revelou a presença de óxido de cromo (III), mineral análogo à eskolaíta, confirmando sua composição como Verde de Cromo (PG17). Já a amostra 06 (*Verde Émeraude A.G.*) também apresentou eskolaíta,

contudo, dado o nome da amostra 06, esperava-se a presença de óxido de cromo (III) hidratado ($\text{CrO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), correspondente ao pigmento Verde Esmeralda (do francês Vert Émeraude – PG18) (EASTAUGH et al., 2004). Acredita-se que o mineral não esteja em sua forma cristalina ou em quantidade suficiente para ser nitidamente detectado pelo DRX. Richard Newman (1997) também relata análises de DRX inconclusivas para esse pigmento. Em relação aos pigmentos amarelos, a amostra 07 (*Amarelo sem identificação*) apresentou sulfeto de cádmio, confirmando tratar-se do Amarelo de Cádmio (PY37). A composição da amostra 08 (*Jaune de Napole A.G.*) é compatível com seu nome (PY41) em razão da presença do mineral bindheimita (FELLER, 1985); trata-se de um pigmento tóxico devido ao chumbo. As amostras 09 (*Jaune de Mars A.G.*) e 10 (*Ocre Jaune A.G.*) revelaram presença de Goethita, confirmando os nomes indicados. A amostra 10 também contém quartzo, diktite e muscovita, sugerindo origem natural (PY43), enquanto a ausência desses minerais na amostra 09 aponta para origem artificial (PY42), reforçada pelo termo “de marte”, usualmente associado a pigmentos artificiais à base de óxido de ferro (EASTAUGH et al., 2004). Nos pigmentos de coloração avermelhada, distingue-se dois grupos: os à base de cádmio (PR108), e os à base de ferro. Neste segundo grupo, a amostra 15 (*Ocre Rouge A.G.*) provavelmente é um pigmento natural (PR102), devido à presença de gismondina, quartzo e caolinita, enquanto as demais parecem ser pigmentos artificiais (PR101) (FELLER, 1985). Observa-se também que algumas amostras têm nomes que indicam apenas a cor, sem refletir a composição tradicional esperada, como é o caso das amostras: 11 (*Rouge de Fonce*), 12 (*Rouge de Venise A.G.*), 16 (*Vermelhão Francês*) e 18 (*Orange*). As amostras de cor rosa nº 20 (*Rosa Inglês*) e nº 21 (*sem identificação*) contêm principalmente carbonato de cálcio e óxido de titânio. Provavelmente trata-se de substâncias orgânicas não cristalinas, logo, não detectáveis ao DRX, e os minerais estão presentes como cargas ou mordentes. Acerca dos pigmentos de cor cinza e preta. A amostra 22 (*Gris Ardoise A.G.*), contém aluminossilicatos típicos da ardósia, o que sugere que o pigmento foi obtido por pulverização dessa rocha natural, correspondente ao pigmento de seu nome (PBk19). A composição da amostra 23 (*Noir d'Ivoire A.G.*) também é compatível com o pigmento de mesmo nome (PBk9), ao apresentar hidroxiapatita, mineral resultante da calcinação de ossos. Na amostra 24 (*Noir de Charbon*), foi identificado somente gipsita; no entanto, considerando o nome da amostra, é provável que se trate do pigmento Preto de Carvão (PBk6), cuja principal composição é de carbono amorfo, não detectável por DRX. A amostra 25 (*Noir de Chêne A.G.*) apresentou grafita, indicando coerência com sua designação (PBk8) (EASTAUGH et al., 2004).

4.3. MEV-EDS

A análise da composição elementar por MEV-EDS contribuiu para a interpretação dos resultados de DRX apresentados anteriormente, corroborando-os. Pode-se ressaltar a elevada proporção de cromo na amostra 06 (*Verde Émeraude A.G.*), o que reforça a hipótese da presença de um mineral de cromo em fase amorfa, além da eskolaíta apenas sutilmente detectada no DRX.

4.4. Colorimetria

As medições das cores dos pigmentos estão apresentadas na Tabela 1. Observa-se que, embora essas 25 amostras representem apenas uma fração dos pigmentos utilizados por Portinari, elas abrangem uma ampla e rica variedade de matizes e tonalidades.

4.5. Lupa

Foi realizada a observação em estereomicroscópio das amostras 01 (*Azul de Cobalto A.G.*) e 04 (*Bleu Ultramar*), as quais apresentam a mesma composição condizente com o pigmento Azul Ultramar. Na amostra 04, verificou-se a presença de pirita (Figura 3), não identificada anteriormente nas análises de DRX ou MEV, o que sugere a origem natural do pigmento, uma vez que esse mineral é comumente associado à sua rocha matriz, o lápis-lazúli. Devido ao alto custo dessa rocha, o Azul Ultramar natural é considerado raro. Já a ausência de pirita na amostra 01 (Figura 4) indica, provavelmente, uma origem artificial, forma mais comum desse pigmento.



Figura 1: Amostras.



Figura 2: Recipientes do Portinari.



Figura 3: Amostra 01.



Figura 4: Amostra 04.

Tabela 1: Correlação dos pigmentos com os resultados obtidos de DRX, EDS e colorimetria.

Nº	Cor	Nome	DRX	EDS (at%)	L*	a*	b*
01		Azul Cobalto A.G.	Lazurita (Na6Ca2(Al6Si6O24)S2) e Gipsita	C (6,1%), O (72,6%), Na (0,8%), Al (0,5%), Si (7,9%), Ca (9,7%)	31,51	13,22	-45,26
02		Blue de Cobalt	Óxido de Cobalto e Alumínio (CoAl2O4)	C (10,1%), O (48,9%), Mg (0,4%), Al (2,9%), F (1,6%), Ca (0,5%), Co (8,6%)	41,87	-2,79	-42,27
03		Cobalto Claro	Cuprivaíta (CaCu(Si4O10)) e Cristobalita	C (22,3%), O (52,8%), Al (0,2%), Si (18,2%), Ca (3,5%), Cu (2,3%)	60,6	-5,71	-24,02
04		Bleu Ultramar	Lazurita (Na6Ca2(Al6Si6O24)S2) e Gipsita	C (20,4%), O (56%), Na (4,3%), Al (2,6%), Si (3,2%), S (7,2%), Ca (6,2%)	31,9	10,52	-39,73
05		Verde Cromo A.G.	Escolonita (Cr2O3) e barita	C (9,4%), O (52,1%), S (0,6%), Cr (3,4%), Ba (0,4%)	41,29	-9,82	8,81
06		Verde Emeraud A.G.	Escoláita, Calcita, Nefelina, Periclásio	C (19,5%), O (32%) Ca (0,6%), Cr (48%)	37,79	-24,14	-0,37
07		Identificação	Sulfeto de cadmio (CdS) e Oravita	C (18,2%), O (22%), S (26,3%), Cd (33,6%)	64,28	11,13	61,61
08		Jaune de Napole A.G.	Binhheimita (Pb2Sb2O7), Anglesita, Cianita, Susanita	C (7,7%), O (46,8%), Al (1,1%), S (15,1%), Sb (1,9%), Pb (27,3%)	70,86	1,42	27,18
09		Jaune de Mars A.G.	Goetita (FeO(OH))	C (14,7%), O (57,3%), Al (0,4%), Si (0,4%), S (0,2%), Fe (26,9%)	44,49	20,02	34,66
10		Ocre Jaune A.G.	Goetita (FeO(OH)), Quartzo, Dickite e Muscovita	C (17,8%), O (50,3%), Mg (0,2%), Al (9,5%), Si (9%), P (0,9%), K (1,6%), Ti (0,2%), Fe (10,2%)	53,98	12,7	33,47
11		Rouge de Fonce	Seleneto de sulfeto de cadmio (Cd(S0.54Se0.46))	C (22,7%), O (20,6%), Na (3,6%), S (20,3%), Se (4,8%), Cd (28%)	43,23	44,37	30,21
12		Rouge de Venise A.G.	Seleneto de sulfeto de cadmio (Cd(S0.54Se0.46)) e Oravita	C (26,6%), O (29,2%), S (13,7%), Se (3,9%), Cd (26,6%)	40,46	44,76	25,13
13		Vermelho Cadmio	Seleneto de sulfeto de cadmio (Cd(S0.54Se0.46)), Oravita	C (17,8%), O (12%), S (23,1%), Se (7,8%), Cd (39,3%)	40,43	42,2	23,76
14		Rouge de Cadmio Claire Inglês	Seleneto de sulfeto de cadmio (Cd(S0.54Se0.46)), cristobalita, Kanonervite, Calcopirita, Stishovita , Rodocrosita	C (20,9%), O (8,7%), S (26%), Se (7,9%), Cd (36,5%)	43,83	43,34	32,04
15		Ocre Rouge A.G.	Hematita (Fe2O3), Gismondina, Quartzo, Caolinita	C (19,9%), O (48,1%), Mg (0,3%), Al (10,69%), Si (13,5%), K (1,1%), Ca (0,2%), Ti (0,4%), Fe (5,5%)	41,15	21,07	16,05
16		Vermelhão Francês	Hematita (Fe2O3)	C (14,5%), O (43,0%), Na (0,2%), Al (0,0%), Si (2,1%), S (0,1%), Fe (37,8%), Zn (0,8%)	33,79	22,1	14,61
17		Rouge Indien	Hematita (Fe2O3)	C (8,6%), O (48,5%), Ca (0,6%), S (0,7%), Fe (41,5%)	30,8	11,9	4,54
18		Orange	Seleneto de sulfeto de cadmio (Cd(S0.54Se0.46))	C (34,6%), O (11,3%), S (18,4%), Cu (0,5%), Se (4,2%), Cd (30,9%)	42,52	40,22	29,06
19		Terra sienna bruta A.G.	Hematita (Fe2O3)	C (11,3%), O (58%), Mg (0,5%), Al (0,6%), Si (15,5%), Ca (0,7%), Ti (0,2%), Fe (7%)	31,85	17,03	14,21
20		Rosa Inglês	Calcita, Rutilo, Estelrita	C (25,7%), O (33,5%), S (2,3%), Ca (35,3%), Ti (3,1%)	51,88	18,03	0,54
21		Sem Identificação	Calcita, Óxido de Cálcio e Titânio, Estalrita, Rutilo, Stileite, Mordenita, Tridimita, Caolinita	C (36,7%), O (49,8%), Na (0,1%), Al (0,5), Si (0,1%), S (0,3%), Ca (11%), Ti (1,4%)	40,5	36,88	-14,11
22		Gris Ardoise A.G.	Quartzo, Muscovita, Rectorite; Albita, Rutilo, Gismondina	C (30,5%), O (39,2%), Na (0,8%), Mg (0,2%), Al (12,2%), Si (13,3%), K (3%), S (0,2%), Ti (0,13%), Fe (0,4%)	43,91	-0,57	0,05
23		Noir de Ivoire A.G.	Hidroxiapatita (Ca10.042(PO4)5.952(OH)2.292) e Quartzo	C (14,2%), O (33,9%), Na (1%), Mg (0,4%), P (14,4%), Ca (36%)	23,06	0,33	0,29
24		Noir de Charbon	Gipsita (CaSO4.2H2O)	C (19,8%), O (56,8%), S (10,8%), Ca (12,6%)	25,58	0	-0,89
25		Noir de Charbon	Grafita (C) Calcita, Anidrita, Millosevichita, Quartzo, Steklite	C (67,3%), O (17%), Al (0,2%), Si (0,7%), S (2,1%), Ca (12,2%), Mn (0,2%), Cu (0,2%)	25,65	0,36	-0,26

5. CONCLUSÕES

A análise dos pigmentos revelou predominância de substâncias de origem mineral, abrangendo exemplares naturais e sintéticos, comuns e raros. Acredita-se que este estudo pode servir de base para futuras análises das obras de Cândido Portinari, e reforça-se a necessidade de investigações complementares — já em andamento — voltadas à identificação dos pigmentos orgânicos, bem como ao melhor discernimento entre as variantes naturais e sintéticas.

As discrepâncias entre os rótulos originais e as composições reais destacam a importância da caracterização físico-química na identificação dos materiais utilizados por Portinari.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CETEM pela infraestrutura, ao IPHAN, à Antonieta Middea pelo auxílio nas análises, e ao CNPq pela bolsa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASHOK, Roy. **Artist's Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics. Vol, 2.** Washington: Publishing Office, National Gallery of Art, 1993

David Myers. **The Art is Creation, Color of Art Pigment Database.** Art is Creation, 2016. Disponível em: <https://www.artiscreation.com/Color_index_names.html>. Acesso em: 01 de julho de 2025.

EASTAUGH, Nicholas et al. **Pigment compendium: a dictionary of historical pigments.** Routledge, 2007.

FELLER, Robert L.. **Artist's Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics. Vol, 1.** Washington: Publishing Office, National Gallery of Art, 1985

FITZHUGH, Elisabeth West. **Artist's Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics. Vol, 3.** Washington: Publishing Office, National Gallery of Art, 1997

MAYER, Ralph. **Manual do artista de técnicas e materiais.** Martins Fontes, 2006.

NEWMAN, Richard. **Chromium Oxide Greens.** In: FITZHUGH, Elisabeth West. **Artist's Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics. Vol, 3.** Washington: Publishing Office, National Gallery of Art, 1997, p.273-286.

NUNES, Cláudia et al. **As pinturas murais de Candido Portinari no palácio Gustavo Capanema.** In: 4º Simpósio Científico do ICOMOS Brasil e 1º Simposio Científico ICOMOS/LAC. 2020.

PORTINARI, João Cândido. **Projeto portinari.** Estudos avançados, v. 14, p. 369-400, 2000.

ROSADO, Alessandra. **História da Arte Técnica: um olhar contemporâneo sobre a práxis das Ciências Humanas e Naturais no estudo de pinturas sobre tela e madeira.** 2011.

ANÁLISE DA ESTABILIDADE QUÍMICA E DA ALTERAÇÃO CROMÁTICA EM ROCHAS AGLOMERADAS PRODUZIDAS COM RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS

ANALYSIS OF CHEMICAL STABILITY AND CHROMATIC CHANGE IN AGGLOMERATED STONES PRODUCED WITH ORNAMENTAL STONE WASTE

Bruno Mardegan

Aluno de Graduação da Engenharia de Minas 10º período
Instituto Federal do Espírito Santo-IFES
Período PIBIC/CETEM: setembro de 2024 a agosto de 2025
bruno.mardegann@hotmail.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

Rondinelli Moulin Lima

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

RESUMO

A crescente geração de resíduos oriundos do beneficiamento de rochas ornamentais tem impulsionado o desenvolvimento de materiais sustentáveis, como as rochas aglomeradas, produzidas a partir da combinação de resíduos minerais e resinas poliméricas. O objetivo com este trabalho foi avaliar a alterabilidade em rochas aglomeradas produzidas com resíduos de rochas ornamentais, com o intuito de investigar sua durabilidade e comportamento frente a agentes químicos e substâncias corantes, por meio da realização de ensaios de ataque químico e manchamento, utilizando métodos de caracterização tecnológica. As amostras foram submetidas a ensaios de ataque químico, conforme a norma ABNT NBR 16596:2017, e de resistência ao manchamento, baseado na norma ABNT NBR 10545-14. Os resultados demonstraram que não houve desprendimento mineral visível nas superfícies avaliadas; entretanto, observou-se alteração cromática significativa em amostras expostas ao ácido clorídrico (3% e 18%), especialmente nas rochas com resina PUV. Em relação ao manchamento, todas as amostras apresentaram boa resistência a agentes comuns, como óleo, café e limão. No entanto, substâncias como vinho, iodo e mostarda exigiram produtos de limpeza mais agressivos, sendo a resina epóxi mais eficaz na resistência e remoção das manchas. Além disso, foi constatada a desintegração das amostras com resina PUV quando expostas à acetona, evidenciando sua vulnerabilidade a solventes orgânicos. Os dados obtidos indicam que a escolha da resina influencia diretamente a resistência química e ao manchamento das rochas aglomeradas, sendo a epóxi mais estável frente a agentes agressivos. Assim, este estudo reforça a importância da formulação adequada dos materiais conforme seu uso final.

Palavras chave: Ataque químico, manchamento, rochas aglomeradas.

ABSTRACT

The increasing generation of waste from the processing of ornamental stones has driven the development of sustainable materials, such as agglomerated stones, produced from a combination of mineral residues and polymeric resins. This study aimed to evaluate the

alterability of artificial stones produced from Perla Venata quartzite and Branco Dallas granite wastes, using epoxy resin and vegetable polyurethane resin (PUV) derived from castor oil. The samples were subjected to chemical etching tests, according to ABNT NBR 16596:2017, and stain resistance tests, based on ABNT NBR 10545-14. The results demonstrated that there was no visible mineral detachment on the surfaces evaluated; however, significant color changes were observed in samples exposed to hydrochloric acid (3% and 18%), especially in the stones with PUV resin. Regarding staining, all samples showed good resistance to common agents, such as oil, coffee, and lemon. However, substances such as wine, iodine, and mustard required more aggressive cleaning agents, with epoxy resin being more effective in resisting and removing stains. Furthermore, PUV resin samples disintegrated when exposed to acetone, highlighting their vulnerability to organic solvents. The data obtained indicate that resin selection directly influences the chemical and stain resistance of agglomerated stones, with epoxy being more stable against aggressive agents. Therefore, this study reinforces the importance of appropriately formulating materials for their intended use.

Keywords: Chemical attack, staining, agglomerated stones.

1. INTRODUÇÃO

A crescente geração de resíduos oriundos do beneficiamento de rochas ornamentais tem motivado o desenvolvimento de pesquisas voltadas à sua valorização, com foco em soluções sustentáveis para a sua utilização (AGUIAR et al., 2024).

As rochas artificiais, também conhecidas como rochas aglomeradas, são materiais produzidos por meio da combinação de partículas minerais com resinas poliméricas, sendo moldadas e curadas para formar placas ou peças de revestimento. O desempenho técnico e estético desses materiais depende da qualidade das matérias-primas, da formulação utilizada e das condições de processamento (AGRIZZI, 2020). Além de representar uma forma eficiente de aproveitamento de resíduos, as rochas artificiais têm se destacado por apresentarem características como elevada resistência mecânica, baixa absorção de água e possibilidade de personalização estética, fatores que ampliam seu uso em aplicações internas e externas (ALMEIDA; GADIOLI; AGUIAR, 2024; CASTILHO et al., 2024).

Entre os requisitos fundamentais para a aplicação comercial das rochas artificiais está a resistência ao ataque químico e ao manchamento, especialmente em ambientes sujeitos ao contato com agentes agressivos, como produtos de limpeza, alimentos e bebidas. Ensaios normalizados, como os descritos na norma ABNT NBR 16596:2017 e ABNT NBR 10545-14, são utilizados para avaliar o comportamento superficial desses materiais frente a substâncias potencialmente prejudiciais. Tais testes são essenciais para garantir que os produtos atendam aos padrões de desempenho exigidos pelo mercado, especialmente no setor de revestimentos residenciais e comerciais.

2. OBJETIVO

O objetivo com este trabalho foi avaliar a alterabilidade em rochas aglomeradas produzidas com resíduos de rochas ornamentais, com o intuito de investigar sua durabilidade e comportamento frente a agentes químicos e substâncias corantes, por meio da realização de ensaios de ataque químico e manchamento, utilizando métodos de caracterização tecnológica.

3. METODOLOGIA

3.1. Rochas Aglomeradas

Foram produzidas rochas aglomeradas com resina epóxi e poliuretana vegetal (PUV) com resíduos de quartzito Perla Venata e granito Branco Dallas denominadas:

RAQ-EP – Rocha Aglomerada de Quartzito com Resina Epóxi.

RAQ-PUV – Rocha Aglomerada de Quartzito com Resina Poliuretana Vegetal.

RAG-EP – Rocha Aglomerada de Granito com Resina Epóxi.

RAG-PUV – Rocha Aglomerada de Granito com Resina Poliuretana Vegetal.

3.2. Determinação Resistência ao Ataque Químico

A avaliação da resistência ao ataque químico das rochas aglomeradas foi conduzida com base na norma ABNT NBR 16596:2017, visando verificar possíveis alterações cromáticas, dissoluções ou desprendimentos minerais decorrentes da exposição a agentes ácidos. Para cada tipo de rocha, foram confeccionados 10 corpos de prova com dimensões de 50 mm × 50 mm. A Tabela 1 apresenta os reagentes usados para o ensaio e o tempo de exposição.

Tabela 1: Reagentes para o ensaio de ataque químico e tempo de exposição.

Corpo de Prova	Reagente	Tempo de Exposição (h)
CP1	Hidróxido de potássio (KOH, 30 g/L)	96
CP2	Hidróxido de potássio (KOH, 100 g/L)	96
CP3	Ácido clorídrico (HCL, 3% v/v)	96
CP4	Ácido clorídrico (HCL, 18% v/v)	96
CP5	Cloreto de amônio (NH ₄ Cl, 100 g/L)	24
CP6	Ácido cítrico (C ₆ H ₈ O ₇ , 100 g/L)	24
CP7	Ácido acético (C ₂ H ₄ O ₂ , 3% v/v)	24
CP8	Ácido láctico (C ₃ H ₆ O ₃ , 100 g/L)	24
CP9	Hipoclorito de sódio (NaClO, 20 mg/L)	24
CP10	Água deionizada	96

3.3. Determinação Resistência ao Manchamento

Para a avaliação da resistência ao manchamento, foram utilizados 10 corpos de prova com dimensões de 50 mm × 50 mm, conforme metodologia adaptada da norma ABNT NBR 10545-14. As amostras foram expostas por 24 horas a diferentes agentes manchantes, incluindo compostos penetrantes (Cr₂O₃ – pasta verde e Fe₂O₃ – pasta vermelha), oxidante (iodo), formador de filme (óleo) e produtos de uso doméstico como vinho, café, ketchup, mostarda e suco de limão.

A resistência ao manchamento foi classificada em uma escala de 1 a 5, de acordo com a facilidade de remoção das manchas após etapas sucessivas de limpeza, sendo 5 para remoção com água quente e 1 para manchas irremovíveis, mesmo após o uso de soluções químicas específicas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta os resultados referentes à modificação cromática nas rochas aglomeradas avaliadas. Embora a análise visual não tenha indicado sinais de dissolução ou desprendimento de minerais nas superfícies das amostras, foram observadas alterações na coloração das rochas aglomeradas após a exposição aos reagentes.

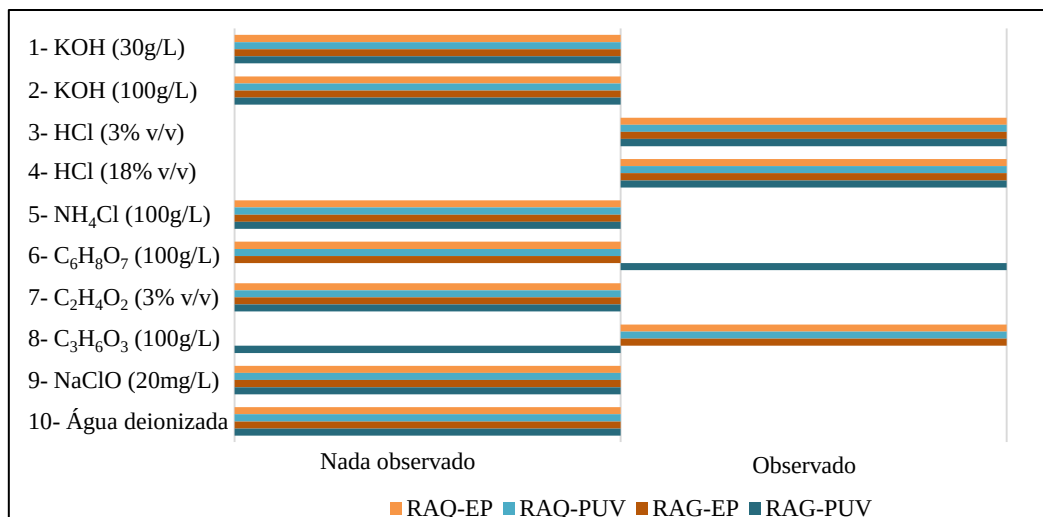


Figura 2: Modificação cromática - resistência ao ataque químico.

Conforme ilustrado na Figura 2, não foram observadas alterações cromáticas nas amostras expostas aos reagentes 1, 2, 5, 7, 9 e 10. Em contrapartida, os reagentes 3 e 4, compostos por ácido clorídrico em concentrações de 3% e 18%, provocaram modificações cromáticas evidentes nas rochas aglomeradas. Destacaram-se, nesse caso, as rochas RAQ-PUV, RAG-PUV e RAG-EP, que apresentaram mudanças de coloração mais intensas, indicando maior suscetibilidade ao ataque químico. Por outro lado, a rocha RAQ-EP demonstrou menor alteração, sugerindo maior resistência.

Para os reagentes 6 e 8, correspondentes ao ácido cítrico (C₆H₈O₇, 100 g/L) e ao ácido láctico (C₃H₆O₃, 100 g/L), respectivamente, observou-se alteração cromática apenas na rocha RAG-PUV quando exposta ao ácido cítrico. Já no ensaio com ácido láctico, as rochas RAG-EP, RAQ-PUV e RAQ-EP apresentaram alterações visuais discretas, indicando menor suscetibilidade ao ataque químico em comparação com os ácidos clorídrico.

A Figura 3 apresenta os resultados do ensaio de resistência ao manchamento, sendo utilizada uma escala de avaliação de 1 a 5, onde 5 indica alta resistência à mancha e 1 representa total ausência de resistência.

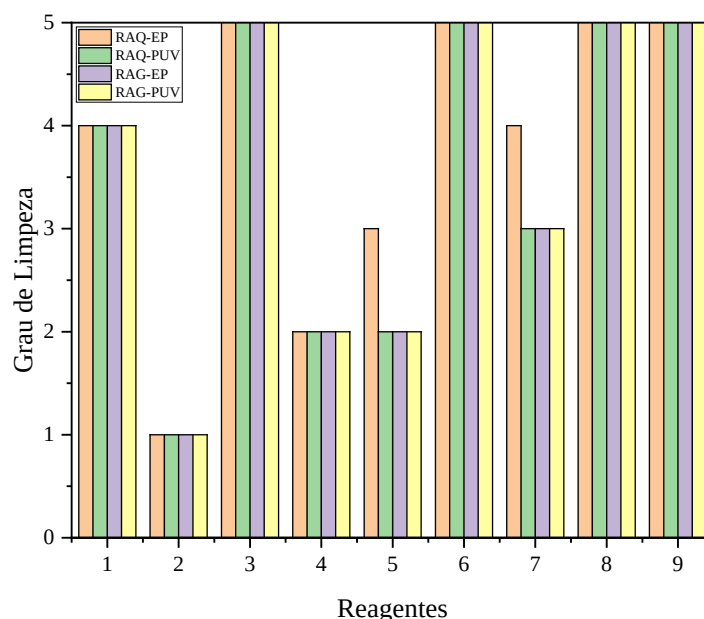


Figura 3: Resistência ao manchamento: (1) Pasta Verde, (2) Pasta Vermelha, (3) Óleo, (4) Iodo, (5) Mostarda, (6) Ketchup, (7) Vinho, (8) Café e (9) Limão.

Observou-se que, para os agentes manchantes óleo, ketchup, café e limão, todas as amostras apresentaram excelente resistência ao manchamento, sendo as manchas removidas com facilidade. Para o agente pasta verde, as manchas foram removidas com o uso de detergente neutro. No caso do vinho, a mancha foi removida com detergente neutro apenas na rocha RAQ-EP, sendo que, para as demais amostras, foi necessário o uso de pasta multiuso para a remoção.

Em relação ao iodo e à mostarda, somente a rocha RAQ-EP teve as manchas removidas com pasta multiuso. Nas demais rochas, foi necessário o uso de acetona concentrada para a remoção completa. Já para a pasta vermelha, nenhuma das amostras teve sucesso na remoção da mancha, mesmo após a imersão em acetona.

Importante destacar que, nas rochas produzidas com resina PUV, à etapa final de limpeza com acetona provocou a desintegração do material, devido à ação do solvente sobre a matriz polimérica. Portanto, não se recomenda a utilização da acetona na limpeza dessas amostras.

Os resultados encontrados nos ensaios estão de acordo com Silva et al., (2023) e Castilho et al., (2024), em que encontraram as mesmas condições nos ensaios de ataque químico e de manchamento.

5. CONCLUSÕES

Os resultados dos ensaios de ataque químico e manchamento evidenciam que a resistência das rochas aglomeradas está diretamente relacionada à composição da matriz polimérica e à sua interação com agentes químicos. Amostras que apresentaram maior suscetibilidade ao ataque químico, como as produzidas com resina PUV, também mostraram menor resistência à remoção de manchas mais severas e, em casos extremos, desintegração ao contato com solventes como a acetona. Por outro lado, a rocha RAQ-EP, que demonstrou maior estabilidade frente aos ácidos, também se destacou pela maior facilidade de limpeza frente aos agentes manchantes.

Essa correlação sugere que a resistência química das rochas aglomeradas pode ser um indicativo de seu desempenho frente ao manchamento, reforçando a importância da escolha adequada dos componentes da formulação, especialmente da resina, de acordo com o uso previsto do material.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (processo nº 134455/2024-0) pela bolsa concedida, aos meus orientadores, a professora Evanizis Dias Frizzera Castilho e a todos que ajudaram de alguma forma para a elaboração desse trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10545-14: Placas Cerâmicas - Parte 14: Determinação da resistência ao manchamento. Rio de Janeiro: ABNT; 2017.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16596 - Rochas para revestimento Métodos de ensaio: Resistência ao ataque químico. Rio de Janeiro: ABNT; 2017

ALMEIDA, L. M.; GADIOLI, M. C. B.; AGUIAR, M. C. Variabilidade de resíduos e resinas na produção sustentável de rochas aglomeradas: uma análise dos processos e ensaios de caracterização. In: XXXII Jornada de Iniciação Científica e VIII Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, 2024, Rio de Janeiro. Anais... Rio de Janeiro: XXXII Jornada de Iniciação Científica e VIII Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, 2024.

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.

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

CASTILHO, E.D.F.; GADIOLI, M.C.B.; DE AGUIAR, M.C.; AGRIZZI, C.P.; VIEIRA, C.M.F.; DE AZEVEDO, A.R.G. Comparative analysis of the technological properties of natural and agglomerated stones in epoxy matrix. Journal of Materials Research and Technology - JMR&T, v. 31, p. 3149-3159, 2024.

SILVA, T.L.C.; CARVALHO, E.A.S.; BARRETO, G.N.S.; SILVA, T.B.P.; DEMARTINI, T.J.C.; VIEIRA, C.M.F. Characterization of artificial stone developed with granite waste and glass waste in epoxy matrix. Journal of Materials Research and Technology - JMR&T, v. 26, p. 2528-2538, 2023.

INFLUÊNCIA DO TIPO DE MOINHO NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E MECÂNICAS DE ROCHAS AGLOMERADAS PRODUZIDAS COM RESÍDUOS DE QUARTZITO, MÁRMORE E GRANITO

INFLUENCE OF THE TYPE OF MILL ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF AGGLOMERATED STONES PRODUCED WITH QUARTZITE, MARBLE AND GRANITE WASTE

Caio Barboza Louzada

Aluno de Graduação da Engenharia de Minas 9º período,
Instituto Federal do Espírito Santo - IFES
Período PIBIC/CETEM: setembro de 2024 a agosto de 2025
caiolouzada@gmail.com

Leonardo Luiz Lório da Silveira

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

Mariane Costalonga de Aguiar

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

Rondinelli Moulin Lima

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

RESUMO

A utilização de resíduos de rochas ornamentais na produção de materiais sustentáveis tem ganhado destaque como alternativa tecnológica no setor da construção civil. O objetivo com este trabalho foi investigar se diferentes tipos de moinho influenciam no formato das partículas de quartzito, mármore e granito utilizados na produção de rochas aglomeradas, visando avaliar as propriedades físicas e mecânicas por meio de ensaios de caracterização tecnológica. O processo de moagem pode interferir na morfologia das partículas, fator que pode impactar diretamente o desempenho tecnológico do material final. Foram empregados quatro tipos de moinho, a fim de obter variações no formato e na distribuição granulométrica dos resíduos. Em seguida, composições padronizadas de rochas aglomeradas foram formuladas com cada tipo de resíduo moído, utilizando resina como ligante. As rochas aglomeradas produzidas foram submetidas a ensaios tecnológicos, incluindo densidade, absorção de água, porosidade, resistência à flexão e à abrasão. Os resultados indicaram que o tipo de rocha e o tipo de moinho influenciam no desempenho das rochas aglomeradas, sobretudo quanto à compactação das partículas e à aderência entre a matriz e o ligante. Evidenciou-se que o moinho de disco apresenta maior eficiência na produção de partículas com características que favorecem o desempenho físico-mecânico das rochas aglomeradas. Além disso, esse tipo de moagem contribui para a valorização dos resíduos do setor de rochas ornamentais, demonstrando a relevância da escolha adequada do equipamento de cominuição na formulação de materiais construtivos de alto desempenho.

Palavras chave: Rochas aglomeradas, cominuição, moinhos.

ABSTRACT

The use of ornamental stone waste in the production of sustainable materials has gained prominence as a technological alternative in the construction sector. The objective of this study was to investigate whether different types of mills influence the shape of quartzite, marble, and granite particles used in the production of agglomerated stones, aiming to evaluate their physical and mechanical properties through technological characterization tests. The grinding

process can affect particle morphology, a factor that can directly impact the technological performance of the final material. Four types of mills were used to obtain variations in the shape and particle size distribution of the waste. Standardized agglomerated stone compositions were then formulated with each type of ground waste, using resin as a binder. The agglomerated stones produced were subjected to technological tests, including density, water absorption, porosity, flexural strength, and abrasion resistance. The results indicated that the type of stone and the type of mill influence the performance of the agglomerated stones, particularly regarding particle compaction and adhesion between the matrix and the binder. It was demonstrated that the disc mill is more efficient in producing particles with characteristics that favor the physical and mechanical performance of agglomerated stones. Furthermore, this type of grinding contributes to the valorization of waste from the ornamental stone sector, demonstrating the importance of choosing the right comminution equipment in the formulation of high-performance construction materials.

Keywords: Agglomerated stones, comminution, mills.

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por soluções sustentáveis na indústria da construção civil tem estimulado o aproveitamento de resíduos de rochas ornamentais (AGUIAR et al., 2024). Dentre os materiais mais explorados, destacam-se o quartzito, o granito e o mármore, cujos resíduos gerados durante as etapas de extração e beneficiamento representam um passivo ambiental significativo.

Nesse contexto, as rochas aglomeradas artificiais surgem como uma alternativa tecnológica promissora, com ampla aplicabilidade em revestimentos e acabamentos na construção civil, além de contribuir para o aproveitamento sustentável de resíduos do setor de rochas ornamentais. Observa-se, inclusive, uma tendência crescente na importação desses materiais no Brasil desde 2015, indicando um mercado em expansão (ABIROCHAS, 2025). Diante disso, torna-se relevante investigar formas de valorizar os resíduos gerados, promovendo sua inserção em cadeias produtivas mais sustentáveis.

Um dos desafios na produção de rochas aglomeradas está na obtenção de partículas com granulometria e morfologia adequadas, que favoreçam a compactação, a ligação com a matriz aglomerante e, consequentemente, o desempenho físico-mecânico do produto final. A cominuição, etapa essencial nesse processo, pode influenciar diretamente a forma, a distribuição de tamanho e a textura das partículas. Contudo, conforme destaca Peçanha (2014), embora a importância da forma das partículas seja reconhecida, ainda não há um método padronizado para sua caracterização, o que faz com que sua influência muitas vezes seja subestimada.

Neste trabalho, a partir da análise das propriedades físicas e mecânicas de corpos de prova produzidos com resíduos de quartzito, granito e mármore, busca-se compreender como diferentes tipos de moinho impactam na geração de partículas e no desempenho das rochas aglomeradas. A investigação visa contribuir para o desenvolvimento de materiais de alta performance, alinhados aos princípios da sustentabilidade e da economia circular.

2. OBJETIVO

O objetivo com este trabalho foi investigar se diferentes tipos de moinho influenciam no formato das partículas de mármore, granito e quartzito utilizados na produção de rochas aglomeradas, visando avaliar as propriedades físicas e mecânicas por meio de ensaios de caracterização tecnológica.

3. METODOLOGIA

3.1. Produção das Rochas Aglomeradas

Para a produção das rochas aglomeradas, foram coletados três tipos de resíduos: quartzito, granito e mármore. Esses resíduos, provenientes do beneficiamento de rochas ornamentais, incluíram o casqueiro (esquadrejamento dos blocos) e os finos (serragem em tear multifio).

A fragmentação do casqueiro foi inicialmente realizada em britador de mandíbulas e, posteriormente, o material foi cominuído utilizando diferentes equipamentos: moinho de esferas, moinho de barras, moinho de rolos e moinho de discos. Após a moagem, os resíduos foram peneirados para classificação em três faixas granulométricas: partículas grossas (entre 0,063 mm e 0,053 mm), médias (entre 0,053 mm e 0,044 mm) e finas (menores que 0,044 mm).

Foram elaboradas 12 (doze) combinações entre os métodos de cominuição e os tipos de resíduos coletados (Tabela 1). A partir dessas combinações, produziram-se rochas aglomeradas compostas por 90% de carga mineral (55,6% de partículas grossas, 22,78% de partículas médias e 21,66% de partículas finas) e 10% de resina. A carga mineral foi definida de acordo com Mardegan; Gadioli; Aguiar (2024). As amostras foram moldadas por prensagem uniaxial sob pressão de 60 MPa, em ambiente com vácuo e vibração, durante 20 minutos a uma temperatura de 100 °C. A Tabela 1 apresenta as combinações utilizadas na produção das rochas aglomeradas.

Tabela 1: combinações das rochas aglomeradas produzidas.

Rocha	Moinho	Rocha	Moinho	Rocha	Moinho
Quartzito	Esferas	Mármore	Esferas	Granito	Esferas
	Rolos		Rolos		Rolos
	Disco		Disco		Disco
	Barras		Barras		Barras

3.2. Execução dos ensaios de Índices Físicos, Resistência à Flexão e à Abrasão

Foram realizados ensaios de densidade aparente, absorção de água e porosidade, conforme a norma EN 14617-1, utilizando corpos de prova com dimensões de 50 × 50 mm. O ensaio de resistência à flexão em três pontos seguiu a norma EN 14617-2, utilizando corpos de prova de 200 × 50 mm, com espessura definida conforme as condições de produção. A resistência à abrasão foi avaliada segundo a norma EN 14617-4, utilizando corpos de prova de 70 × 70 mm, também com espessura determinada de acordo com os métodos de fabricação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os resultados dos ensaios de caracterização tecnológica: Índices físicos, resistência à flexão e resistência à abrasão.

Tabela 2: Ensaios de caracterização tecnológica das rochas aglomeradas produzidas.

		Índices Físicos			Resistência Mecânica		
Rocha x Moinho		Densidade Aparente (Kg/m³)	Porosidade (%)	Absorção d'água (%)	Resistência à Flexão (MPa)	Resistência à Abrasão	
						Desgaste 500m (mm)	Desgaste 1000m (mm)
Quartzito	Esferas	2274 ± 34,93	0,21 ± 0,07	0,10 ± 0,04	10,87 ± 2,34	1,47 ± 0,39	2,79 ± 0,70
	Rolos	2215 ± 64,69	0,51 ± 0,05	0,23 ± 0,03	23,79 ± 4,00	1,00 ± 0,40	1,85 ± 0,66
	Disco	2218 ± 46,93	0,12 ± 0,06	0,06 ± 0,03	26,53 ± 4,60	1,69 ± 0,06	3,03 ± 0,26
	Barras	2353 ± 14,57	0,25 ± 0,08	0,11 ± 0,03	23,48 ± 2,98	0,57 ± 0,25	2,06 ± 0,08
Mármore	Esferas	2270 ± 136,86	1,46 ± 0,23	0,63 ± 0,09	14,01 ± 2,36	0,99 ± 0,27	2,08 ± 0,59
	Rolos	2388 ± 87,75	0,87 ± 0,18	0,36 ± 0,07	15,55 ± 1,93	0,93 ± 0,14	1,69 ± 0,18
	Disco	2306 ± 45,75	0,46 ± 0,11	0,20 ± 0,05	15,11 ± 2,85	1,59 ± 0,12	2,75 ± 0,53
	Barras	2310 ± 131,23	0,71 ± 0,22	0,31 ± 0,09	14,87 ± 3,64	1,69 ± 0,43	2,79 ± 0,25
Granito	Esferas	2024 ± 33,44	0,30 ± 0,08	0,15 ± 0,04	19,84 ± 1,34	1,33 ± 0,10	2,65 ± 0,52
	Rolos	2123 ± 36,51	0,52 ± 0,08	0,25 ± 0,04	19,07 ± 1,31	1,99 ± 0,48	3,39 ± 0,56
	Disco	2075 ± 49,37	0,32 ± 0,07	0,15 ± 0,03	22,00 ± 2,27	1,57 ± 0,35	3,38 ± 0,84
	Barras	2089 ± 63,66	0,29 ± 0,09	0,14 ± 0,04	20,13 ± 0,77	1,51 ± 0,13	3,02 ± 0,04

Com base nos resultados apresentados na Tabela 2, observa-se que o tipo de moinho utilizado na cominuição dos resíduos de rochas ornamentais influencia nas propriedades tecnológicas das rochas aglomeradas produzidas. Essa influência varia de acordo com o tipo de resíduo utilizado (quartzito, mármore ou granito), afetando os índices físicos, como densidade aparente, porosidade e absorção de água, bem como as resistências à flexão e abrasão.

Para as rochas aglomeradas formuladas com resíduos de quartzito, o moinho de disco proporcionou os melhores resultados, com maior resistência à flexão 26,53 MPa, além dos menores valores de porosidade (0,12%) e absorção de água (0,06%), o que indica uma microestrutura mais compacta e eficiente na ligação entre os grãos e a matriz polimérica. Embora o desgaste por abrasão a 1000 m tenha sido relativamente elevado 3,03 mm, o bom desempenho geral sugere que as partículas obtidas com esse tipo de moagem favoreceram a formação de uma estrutura mais resistente e menos porosa.

No caso das amostras produzidas com resíduos de mármore, os melhores resultados foram observados nas amostras cominuídas nos moinhos de rolos e disco, cada um se destacando em diferentes propriedades tecnológicas. O moinho de rolos apresentou maior densidade aparente 2388 kg/m³ e maior resistência à flexão 15,55 MPa, associadas a porosidade (0,87%) e absorção de água (0,36%) em níveis considerados intermediários, o que indica uma boa compactação e adesão entre as partículas e a matriz polimérica. Além disso, o desgaste por abrasão a 1000 m das amostras com moinho de disco foi mais elevado 2,75 mm, o que pode indicar menor resistência superficial ao desgaste.

Por outro lado, o moinho de disco resultou em amostras com menores valores de porosidade (0,46%) e absorção de água (0,20%), evidenciando uma estrutura interna mais fechada e com menor presença de vazios. No entanto, a resistência à flexão 15,11 MPa foi ligeiramente inferior à obtida com o moinho de rolos, e a densidade aparente também foi menor 2306 kg/m³.

Para as rochas aglomeradas com resíduos de granito, mais uma vez o moinho de disco foi o que apresentou melhor desempenho. Essa condição gerou uma resistência à flexão de 22,00 MPa, superior às demais, mantendo baixa porosidade (0,32%) e absorção de água (0,15%), características que refletem uma estrutura interna mais coesa. Ainda que o desgaste por abrasão a 1000 m tenha sido elevado, com um valor de 3,38 mm, o desempenho mecânico geral foi superior.

De modo geral, os moinhos de esferas e de barras apresentaram resultados mais modestos em comparação aos de disco e rolos, com menores resistências à flexão e, em alguns casos, maiores índices de porosidade e absorção de água. O moinho de barras apresentou desempenho intermediário, sem se destacar em nenhuma das rochas avaliadas.

Portanto, de forma consolidada, o moinho de disco se mostrou o mais eficiente para os resíduos de quartzito e granito, enquanto o moinho de rolos foi mais adequado para o mármore. Considerando um critério de desempenho físico-mecânico mais uniforme entre os diferentes tipos de resíduos, o moinho de disco pode ser considerado o mais vantajoso para a produção de rochas aglomeradas, por proporcionar melhor resistência à flexão e microestrutura mais compacta, com baixa porosidade e absorção de água.

De acordo com o Guia de Aplicação de Rochas em Revestimentos (Rodrigues; Chiodi Filho, 2020), para que uma rocha seja considerada adequada ao uso em revestimentos internos e externos, recomenda-se que a absorção de água seja inferior a 0,4% e a porosidade abaixo de 1%, parâmetros que indicam baixa permeabilidade e maior durabilidade do material frente à umidade. Considerando esses critérios, observa-se que a maioria das rochas aglomeradas produzidas neste estudo, especialmente aquelas cominuídas em moinho de disco e moinho de rolos, atenderam a esses requisitos, demonstrando potencial para aplicação em ambientes sujeitos à umidade, como cozinhas e banheiros. De acordo com o Guia as rochas produzidas são consideradas rochas de alta a muito alta qualidade.

Além disso, o mesmo guia destaca que valores de resistência à flexão acima de 10 MPa. Neste trabalho, todos os corpos de prova formulados com resíduos de quartzito e granito superaram esse limite, principalmente os processados no moinho de disco, com valores que chegaram a 26,53 MPa (quartzito) e 22,00 MPa (granito). No caso do mármore, os melhores resultados foram observados com o moinho de rolos (15,55 MPa), também dentro do intervalo adequado para revestimentos de uso geral. De acordo com o Guia as rochas produzidas são consideradas rochas de alta a muito alta qualidade.

Segundo Rodrigues e Chiodi Filho (2020), em termos de desgaste abrasivo para utilização de rochas ornamentais em revestimento de pisos, os materiais podem ser classificados como piso de alto tráfego (< 1,5 mm), piso de tráfego médio (< 3 mm) e piso de tráfego baixo (< 6 mm).

Com base nos parâmetros acima, o resultado encontrado é bastante satisfatório, sendo uma boa opção para ser usada como pisos de baixo e médio tráfego, uma vez que seu desgaste foi superior a 1,5 mm após 1000 m de distância de corrida. Apenas na rocha aglomerada fabricada com resíduo de granito foi em 500 m.

Portanto, com base nos parâmetros estabelecidos pelo Guia, as rochas produzidas neste estudo apresentam características físicas e mecânicas compatíveis com aplicações em revestimentos verticais e pisos de tráfego leve a moderado, reforçando a viabilidade do aproveitamento de resíduos de rochas ornamentais na produção de materiais sustentáveis e tecnicamente eficazes.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, o moinho de disco foi, de modo geral, o mais eficiente na produção de partículas que resultaram em rochas aglomeradas com desempenho físico-mecânico superior, especialmente em termos de resistência à flexão, baixa porosidade e baixa absorção de água, características que indicam boa compactação e aderência entre os grãos e a matriz polimérica. Esse tipo de moagem se destacou particularmente nas formulações com resíduos de quartzito e granito, proporcionando compósitos mais resistentes e densas.

No caso do mármore, embora o moinho de rolos tenha apresentado a maior resistência à flexão e densidade aparente, o moinho de disco também se mostrou bastante eficiente, com valores próximos de resistência mecânica e com vantagens quanto à porosidade e absorção de água, o que reflete uma microestrutura mais compacta. Assim, o moinho de disco demonstrou um desempenho equilibrado e competitivo também para o mármore.

Dessa forma, considerando o conjunto dos resultados, o moinho de disco pode ser considerado a melhor alternativa para a produção de rochas aglomeradas, uma vez que apresentou desempenho consistente e superior na maioria das propriedades avaliadas para os diferentes tipos de resíduos utilizados.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (processo nº134478/2024-0) pelo apoio financeiro da bolsa concedida. Em especial, aos meus orientadores Leonardo Luiz Lício da Silveira, Mariane Costalonga de Aguiar e Rondinelli Moulin Lima pelo apoio e ensinamentos na realização do estudo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. Balanço das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais 2025.

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

Asociación Española de Normalización y Certificación - Aenor. UNE - EN 14617 – Piedra aglomerada. Métodos de ensayo. Parte 1: Determinación de la densidad aparente y la absorción de agua, 2013.

Asociación Española de Normalización y Certificación - Aenor. UNE - EN 14617 - Piedra aglomerada. Métodos de ensayo. Parte 2: Determinación de la resistencia a flexión, 2016.

Asociación Española de Normalización y Certificación - Aenor. UNE - EN 14617 - Piedra aglomerada. Métodos de ensayo. Parte 4: Determinación de la resistencia a abrasión. 2012.

MARDEGAN, B.; GADIOLI, M.C.B.; AGUIAR, M.C. Aplicação da rede simplex na produção de rochas aglomeradas com resíduos de quartzito e resina epóxi. In: XXX I Jornada de Iniciação Científica e VII Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, 2023.

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

RODRIGUES E.P, CHIODI FILHO C. Guia de aplicação de rochas em revestimentos. 2ª edição revista, atualizada e ampliada. Brasília. ABIROCHAS, 236 p, 2020.

**CARACTERIZAÇÃO DE PRODUTOS DE SEPARAÇÃO EM MEIO DENSO DE ROCHAS
MANGANESÍFERAS COM ÊNFASE NA IDENTIFICAÇÃO DE LITIOFORITA**

**CHARACTERIZATION OF SEPARATION PRODUCTS IN DENSE MEDIUM OF MANGANESE-
BEARING ROCKS WITH EMPHASIS ON THE IDENTIFICATION OF LITHOPHORITE**

Danyel Pereira Avellar da Cunha

Aluno de Graduação da 11º período
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: abril 2024 a março 2025
danyelavellar147@gmail.com

Ciro Alexandre Ávila

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

Felipe Emerson

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

Reiner Neumann

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

RESUMO

A crescente demanda por lítio, um elemento crucial para tecnologias de transição energética. A litioforita destaca-se como um mineral que contém lítio, sendo comum em rochas e solos de depósitos de manganês em zonas de intemperismo.

Dada sua importância como potencial fonte de lítio e sua ocorrência em rochas de manganês, este trabalho teve como objetivo principal a caracterização mineralógica, textural e química de minerais de manganês em produtos de separação em meio denso, com ênfase na identificação detalhada da litioforita. Para isso, foram utilizadas técnicas como difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura com microanálise química por espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS).

Os resultados de DRX revelaram uma mineralogia base composta por spessartita, quartzo, com minerais secundários caulinita e goethita, e óxidos de manganês pirolusita e criptomelana e a presença da litioforita em todas as frações (fina, grossa flutuada e grossa afundada) e na maioria das amostras analisadas. A densidade teórica da litioforita ($3,14 - 3,37 \text{ g/cm}^3$) é muito próxima à densidade iodeto de metileno (aproximadamente $3,3 \text{ g/cm}^3$), de tal modo que a ocorrência dessa fase em partículas com grãos de outros minerais, pode justificar a sua presença nos produtos flutuado e afundado. A observação de texturas com litioforita na borda da spessartina (densidade= 4.18 g/cm^3) suporta a formação de partículas com densidade média maior que a do iodeto de metileno em algumas das amostras estudadas. Por outro lado, a associação de litioforita com os minerais caulinita e quartzo. O estudo evidencia que, apesar da separação em meio denso promover alguma segregação, problemas significativos de liberação mineral e intercrescimento de fases comprometem a eficácia do processo para a litioforita.

Palavras chave: Lithiophorite, análise por DRX; minério de manganês, separação em meio denso.

ABSTRACT

The growing demand for lithium, a crucial element for energy transition technologies, is growing. Lithiophorite stands out as a lithium-bearing mineral, being common in rocks and soils of manganese deposits in weathered zones.

Given its importance as a potential source of lithium and its occurrence in manganese rocks, this work's main objective was the mineralogical, textural, and chemical characterization of manganese minerals in dense-medium separation products, with an emphasis on the detailed identification of lithiophorite. Techniques such as X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy with chemical microanalysis by energy-dispersive spectroscopy (SEM-EDS) were used to achieve this.

The XRD results revealed a base mineralogy composed of spessartite, quartz, with secondary minerals kaolinite and goethite, and manganese oxides pyrolusite and cryptomelane. Lithiophorite was present in all fractions (fine, coarse-grained, and coarse-grained) and in most of the samples tested. The theoretical density of lithiophorite ($3.14\text{--}3.37\text{ g/cm}^3$) is very close to that of methylene iodide (approximately 3.3 g/cm^3), so the occurrence of this phase in particles with grains of other minerals may explain its presence in floating and sunken products. An observation of textures with lithiophorite at the edge of spessartine (density = 4.18 g/cm^3) supports the formation of particles with an average density greater than that of methylene iodide in some of the experimental samples. On the other hand, the association of lithiophorite with the minerals kaolinite and quartz. The study shows that, although separation in a dense medium promotes some segregation, innovative problems of mineral release and phase intergrowth compromise the effectiveness of the process for lithiophorite.

Keywords: Lithiophorite, XRD analysis, manganese ore, dense medium separation.

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda global por soluções energéticas sustentáveis e o avanço tecnológico em diversas indústrias têm posicionado o lítio (Li) como um elemento de importância estratégica. Este metal alcalino é a matéria prima mais importante das baterias de íon-lítio, que são essenciais para a eletrificação de veículos e para o funcionamento de inúmeros dispositivos eletrônicos portáteis, impulsionando a transição para uma economia de baixo carbono. Além de seu papel na energia, o lítio também é indispensável em outros setores como na indústria farmacêutica, na fabricação de vidros e cerâmicas especiais, na produção de lubrificantes e graxas, e em aplicações metalúrgicas (V. BALARAM et al., 2024).

Tradicionalmente, a exploração de lítio concentra-se em depósitos de minérios pegmatíticos, onde minerais como espodumênio e micas litínicas são as principais fontes comerciais (V. BALARAM et al., 2024). No entanto, a complexidade geológica e a distribuição limitada desses depósitos frente a crescente demanda motivam a investigação de outros minerais e ambientes geológicos que possam conter concentrações significativas de lítio. Desta forma, minerais secundários formados em depósitos de manganês emergem como possíveis candidatos para estudos aprofundados. Esse é o caso da litioforita ($\text{LiAl}_2[\text{Mn(IV)}_2\text{Mn(III)}]\text{O}_6(\text{OH})_6$), um óxido hidratado de manganês, alumínio e lítio, que é comumente encontrado em zonas de intemperismo, solos ácidos e veios hidrotermais de baixa temperatura, frequentemente associado a outros minerais de manganês como pirolusita e criptomelana. (POST, 1999; OSTWALD, 1984). Sua formação está intrinsecamente ligada a processos de laterização, para os quais a presença de alumina livre é um fator condicionante, e pode envolver a modificação de estruturas preexistentes como a da gibbsita ou até mesmo a precipitação a partir de soluções ricas em Mn e Al (CHUKHROV, 1985).

Embora a litioforita não seja considerada como uma fonte primária de lítio pela indústria, o desenvolvimento de métodos de identificação dessa fase mineral torna-se importante para aperfeiçoar a prospecção de elemento. Desta forma, este trabalho se propõe a aprofundar o conhecimento sobre este mineral com o desenvolvimento de método para sua identificação em amostras de rochas manganésíferas.

2. OBJETIVO

O objetivo principal é realizar a caracterização mineralógica de produtos de separação em meio denso de rochas manganésíferas, com foco na identificação e na compreensão do significado genético da litioforita. Para tanto, serão empregadas técnicas analíticas avançadas, incluindo difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura com microanálise química por espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS).

3. METODOLOGIA

A coleta das amostras de mão foi realizada, seguindo o trend de afloramentos de gonditos intemperizados de sudoeste a nordeste, em afloramento de frente de lavra de rochas manganésíferas, associadas a minas de manganês entre as cidades de Ibituruna e Nazareno. As amostras coletadas em campo seguiram duas linhas de preparação, primeiramente elas foram cortadas, para as análises de petrografia, e a outra parte foram cominuídas em moinho planetário para a redução de volume para um tamanho de partícula máximo. Após a cominuição, as amostras serão homogeneizadas e quarteadas para obter as diferentes alíquotas para as diferentes análises.

Para as análises de difração de raios X, as alíquotas foram cominuídas até um tamanho máximo de 300 μm . Posteriormente, foram transferidas para tubos selados contendo cilindros de ágata e 15 mL de água deionizada, sendo então inseridas em um moinho de micronização McCrone Glen Creston por 10 minutos para se obter uma alíquota com tamanho máximo de 10 μm . Os padrões de raios X foram obtidos com o equipamento Bruker D8 Advance Eco com tubo selado de Cu, medições 4 a 105° 2 θ em passos de 0,01°.

Após análises mineralógicas exploratórias preliminares das rochas manganésíferas intemperizadas, as amostras mais promissoras para a presença de litioforita foram selecionadas para as etapas subsequentes de separação. Inicialmente, as amostras foram submetidas à deslamagem em uma peneira de 106 μm , resultando em duas frações: finos e grossos.

A fração grossa foi submetida a um processo de separação gravítica em iodeto de metileno (3.32 g/cm³), visando um fracionamento por densidade mais eficiente para caracterização. As alíquotas foram inseridas no líquido e, por meio de decantação, definiu-se uma linha de corte para a separação em material flutuado e material afundado. O material afundado e flutuado foi lavado com acetona em filtro de papel e seco em estufa à ~60°C. As três frações (i.e. <106 μm , e os produtos afundados e flutuados das frações >106 μm) foram então novamente quarteadas para a seleção de alíquotas representativas com 3 g de massa cada. Essas alíquotas foram cominuídas em moinho McCrone para serem analisadas por difração de raios X.

Os difratogramas foram então interpretados utilizando-se o software Diffrac.Eva e o banco de dados PDF4+2017 (ICDD 2017).

4. RESULTADO E DISCUSSÃO

Para contextualizar a identificação das fases minerais nos produtos de separação, é fundamental apresentar as propriedades químicas e físicas dos minerais-alvo. A Tabela 1 resume as fórmulas químicas e as densidades dos principais minerais esperados ou identificados neste estudo, incluindo a litioforita e outros minerais de manganês, óxidos de ferro e silicatos, fornecendo uma base para a interpretação dos resultados de separação e análise mineralógica.

Tabela 1: Densidades e fórmulas químicas dos principais minerais identificados por DRX.

Mineral	Fórmula Química	Densidade (g/cm ³)
Caolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	2.60
Criptomelano	K(Mn ⁴⁺ , Mn ²⁺) ₈ O ₁₆	4.36
Espessartina	Mn ₃ Al ₂ (SiO ₃) ₃	4.18
Gibbsita	Al(OH) ₃	2.3 - 2.4
Goetita	Fe ³⁺ O(OH)	3.3 - 4.3
Litioforita	(Al, Li)Mn ⁴⁺ O ₂ (OH) ₂	3.14 - 3.37
Pirolusita	Mn ⁴⁺ O ₂	4.4 - 5.06
Quartzo	SiO ₂	2.6 - 2.65
Todorokita	(Na, Ca, K, Ba, Sr) ₁₋₂ (Mn, Mg, Al) ₆ O ₁₂ ·3-4H ₂ O	3.49 - 3.82

A Tabela 2 apresenta os resultados das análises de difratogramas das três frações (<106 µm, e os produtos flutuados e afundados das frações >106 µm) das cinco amostras analisadas (2PM, 14, 22, 25, 26), revelando a composição mineralógica de cada fração.

Tabela 2: Resultados qualitativos da análise de Difração de Raios-X (DRX) das frações de amostras de rochas manganíferas.

Amostra	Fração	Minerais Identificados
CoManga 2PM	Fina	Espessartina, Goetita, Litioforita, Pirolusita, Quartzo.
	Grossa Flutuada	Espessartina, Litioforita, Pirolusita, Quartzo.
	Grossa Afundada	Espessartina, Litioforita.
CoManga 14	Fina	Caolinita, Espessartina, Gibbsita, Litioforita, Quartzo, Todorokita.
	Grossa Flutuada	Caolinita, Espessartina, Gibbsita, Litioforita, Quartzo, Todorokita.
	Grossa Afundada	Espessartina, Quartzo, Todorokita.
CoManga 22	Fina	Caolinita, Criptomelano, Gibbsita, Goetita, Litioforita.
	Grossa Flutuada	Caolinita, Criptomelano, Gibbsita, Goetita, Litioforita.
	Grossa Afundada	Criptomelano, Goetita, Litioforita.
CoManga 25	Fina	Caolinita, Espessartina, Litioforita, Pirolusita, Quartzo.
	Grossa Flutuada	Caolinita, Espessartina, Litioforita, Pirolusita, Quartzo.
	Grossa Afundada	Caolinita, Espessartina, Litioforita, Quartzo.
CoManga 26	Fina	Espessartina, Litioforita, Quartzo.
	Grossa Flutuada	Espessartina, Litioforita, Quartzo.
	Grossa Afundada	Espessartina, Quartzo.

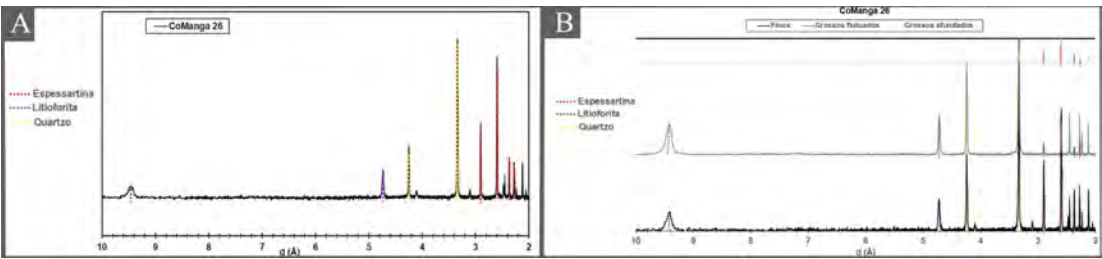


Figura 1: Difratogramas de raios X da amostra **A)** CoManga 26 sem o processo de separação gravítica em iodeto de metileno. **B)** CoManga 26 após o processo de separação gravítica em iodeto de metileno.

A litioforita apresentou uma ampla distribuição, sendo identificada em todas as frações e amostras analisadas. No entanto, sua ausência foi notada nas frações grossa afundada das amostras CoManga 2PM e CoManga 26. Minerais como espessartina e quartzo mostraram ampla distribuição, enquanto criptomelano e todorokita foram restritos a amostras específicas (CoManga 22 e CoManga 14, respectivamente). Outras fases, como pirolusita, caolinita, goetita e gibbsita apresentaram distribuições variadas nas frações, conforme detalhado na Tabela 2 (Figuras 1 e 3).

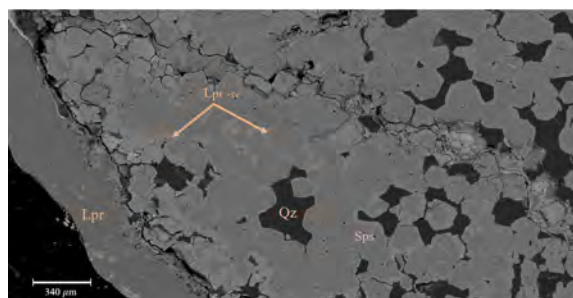


Figura 2: Amostra 26, evidenciando alteração da granada para litioforita em matriz de quartzo.
Qz: quartzo, **Sps:** espessartina (Mn), **Lpr:** litioforita (Li, Mn).

Os resultados de DRX (Tabela 2, Figura 1 e 3) e as observações em MEV revelam a complexa mineralogia das rochas e fornecem informações sobre a eficácia da separação em meio denso na concentração de fases minerais. A densidade de corte do iodeto de metileno é fundamental, pois minerais de densidade superior deveriam afundar, enquanto os de densidades inferiores, deveriam flutuar.

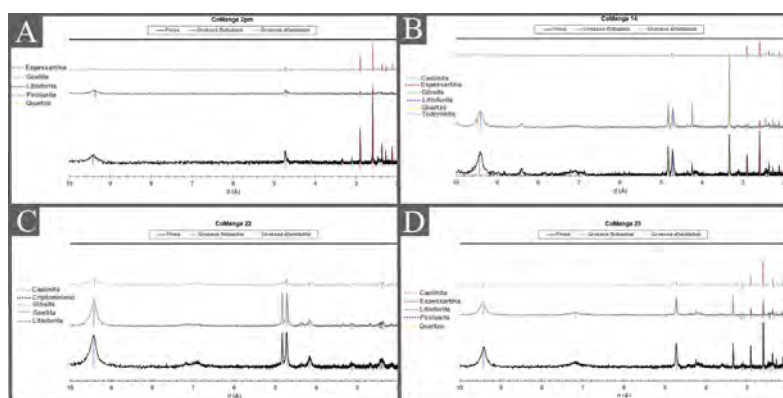


Figura 3: Difratogramas de raios X das amostras **A)** CoManga 2PM, **B)** CoManga 14, **C)** CoManga 22, **D)** CoManga 25.

A litioforita (densidade de 3,14-3,37 g/cm³) foi consistentemente identificada em todas as frações e amostras analisadas (Figuras 1 e 3). Sua presença proeminente na fração fina (<106 μm) é consistente com sua ocorrência natural em granulometrias finas e como um constituinte comum de solos, que correspondem a materiais geológicos argilosos (Figuras 1 e 3). A proximidade de sua densidade à do meio de separação (aprox. 3,2 g/cm³) explica sua ocorrência em ambas as frações grossa flutuada e grossa afundada (>106 μm). Observações em MEV indicaram que a litioforita ocorre comumente na borda de cristais de espessartina, sugerindo uma origem por processos de substituição mineral na amostra 26. Essa forma de ocorrência textural pode implicar em partículas mistas compostas por litioforita e espessartina, após o processo de cominuição. A combinação de grãos desses dois minerais de densidades distintas em uma partícula influenciará na densidade efetiva da partícula e, por consequência, no seu comportamento no processo de separação. Esses aspectos texturais e genéticos da litioforita sublinham os desafios de sua liberação e separação por métodos de densidade.

A análise da distribuição de outros minerais também reforça os desafios de liberação e separação. Minerais de alta densidade, como pirolusita (4,4 - 5,06 g/cm³) e criptomelano (4,36 g/cm³), foram detectados em frações grossa flutuada e, em alguns casos, ausentes na fração grossa afundada, indicando problemas de liberação e intercrescimento com minerais de densidade inferior (Figuras 3A e 3D). Em contrapartida, a presença de minerais de baixa densidade, como quartzo e caolinita, nas frações grossa afundada (ex: 14, 25 e 26 (Figuras 1B, 3B e 3D)) é um indicativo claro de liberação incompleta, demonstrando que estão intercrescidos com minerais mais densos.

A formação da litioforita por substituição na borda da espessartina, combinada com a densidade do meio de separação, são fatores chave que explicam a dificuldade de uma separação eficiente por densidade. Embora a separação em meio denso com iodeto de metileno tenha promovido alguma segregação, a eficácia do processo é comprometida pela proximidade da densidade da litioforita ao ponto de corte e, fundamentalmente, por problemas significativos de liberação mineral e intercrescimento de fases de densidades menores com maiores.

5. CONCLUSÕES

As análises de difração de raios-X (DRX) revelaram uma mineralogia complexa nas amostras, com a presença consistente de litioforita, espessartina, quartzo, criptomelano, todorokita, pirolusita, caolinita, goetita e gibbsita em diversas frações.

A litioforita (densidade de 3,39 g/cm³) foi consistentemente identificada em todas as frações analisadas e na maioria das amostras, o que é atribuído à sua ocorrência natural em granulometrias finas e à sua densidade próxima à do meio de separação (iodeto de metileno, ~3,3 g/cm³).

Observações por MEV indicaram que a litioforita se forma nas bordas da espessartina, sugerindo processos de substituição mineral que resultam em partículas intercrescidas e dificultam a liberação e separação por densidade.

A ineficácia da separação por densidade foi evidenciada pela presença de minerais de alta densidade (como pirolusita e criptomelano) em frações flutuadas e de minerais de baixa densidade (como quartzo e caolinita) em frações afundadas, indicando problemas significativos de liberação mineral e intercrescimento de fases.

A proximidade da densidade da litioforita ao ponto de corte do meio denso e os problemas de intercrescimento mineral foram os fatores-chave que comprometeram a eficiência da separação, apesar de ter ocorrido alguma segregação.

Os resultados deste estudo são fundamentais para a compreensão da mineralogia desses depósitos e destacam a necessidade de investigar estratégias de beneficiamento complementares ou combinadas para otimizar a recuperação desses minerais.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM e colaboradores pelo suporte e infraestrutura analítica, ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, e aos meus orientadores pelo apoio durante toda a pesquisa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BALARAM, V. et al. "Lithium: A Review of Applications, Occurrence, Exploration, Extraction, Recycling, Analysis, and Environmental Impact." **Geoscience Frontiers**, vol. 15, no. 5, 1 May 2024, pp. 101868-101868, <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2024.101868>. Acesso em 20 jul. 2025.

CHUKHROV, F.V. et al. "THE NATURE and GENESIS of LITHIOPHORITE." **International Geology Review**, vol. 27, no. 3, Mar. 1985, pp. 348-361, <https://doi.org/10.1080/00206818509466422>. Acesso 20 jul. 2025.

International Energy Agency. *Critical Minerals Market Review 2023*. Dec. 2023. Acesso 20 jul. 2025.

OSTWALD, J. "Two Varieties of Lithiophorite in Some Australian Deposits." **Mineralogical Magazine**, vol. 48, no. 348, 1 Sept. 1984, pp. 383-388, <https://doi.org/10.1180/minmag.1984.048.348.08>. Acesso em 20 jul. 2025.

POST, J.E. "Manganese Oxide Minerals: Crystal Structures and Economic and Environmental Significance." **Proceedings of the National Academy of Sciences**, vol. 96, no. 7, 30 Mar. 1999, pp. 3447-3454, <https://doi.org/10.1073/pnas.96.7.3447>. Acesso em 20 jul. 2025.

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA E TECNOLÓGICA DE HALLOYSITA DA REGIÃO DE CONCEIÇÃO DO MUQUI (ES)

MINERALOGICAL AND TECHNOLOGICAL CHARACTERIZATION OF HALLOYSITE FROM THE CONCEIÇÃO DO MUQUI REGION (ES)

Diogo Rodrigues de Souza Nogueira

Aluno de Graduação de Geologia da UERJ, 10º período
Período PIBIC ou PIBITE/CETEM: agosto de 2024 a agosto de 2025
diogordsn.13@gmail.com

Luiz Carlos Bertolino

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

Aurélio Fagundes da Silva

Coorientador, Geólogo, D.Sc.
aureliofagundes@hotmail.com

RESUMO

O termo caulim refere-se ao filossilicato do grupo da caulinita, que inclui a própria caulinita, além da halloysita, dickita e nacrita. A halloysita é considerada um polítipo da caulinita, distinguindo-se por conter uma molécula adicional de água em sua estrutura e, principalmente, por apresentar uma morfologia tubular. Essa forma confere ao mineral uma maior área superficial de contato, o que possibilita aplicações industriais mais especializadas. Devido à sua morfologia, a halloysita tem sido estudada para uso em nanotecnologia, especialmente como carreador de princípios ativos nos setores farmacêutico, saúde, ambientais e de fertilizantes. Este estudo tem como objetivo a caracterização mineralógica voltada à identificação da halloysita. Para isso, foram coletadas amostras de caulim provenientes de pegmatitos localizados no município de Conceição do Muqui (ES). Para este trabalho, foi selecionada uma amostra com a presença de halloysita, a fim de caracterizá-la mineralogicamente, tecnologicamente e industrialmente. No Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), ela foi submetida à caracterização por meio de difração de raios X (DRX) da sua amostra bruta e fração argila (0,02 mm). Imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas com o objetivo de distinguir visualmente a caulinita da halloysita. Além disso, realizaram-se análises químicas para determinar a composição em óxidos das amostras. As medições de densidade e do índice de alvura contribuíram para complementar a caracterização mineralógica. Os padrões obtidos por DRX indicaram a presença do argilomineral em estudo, além de caulinita e quartzo. As imagens obtidas por MEV revelaram tanto a caulinita quanto a halloysita com estrutura tubular. As análises químicas por fluorescência de raios X mostraram maior concentração de óxidos de silício e ferro. Com base nesses resultados, conclui-se que o estado do Espírito Santo apresenta potencial para a ocorrência de depósitos de halloysita.

ABSTRACT

The term kaolin refers to the phyllosilicate of the kaolinite group, which includes kaolinite itself, as well as halloysite, dickite, and nacrite. Halloysite is considered a polytype of kaolinite, distinguished by its presence of an additional water molecule in its structure and, most importantly, its tubular morphology. This shape gives the mineral a larger surface area, enabling more specialized industrial applications. Due to its morphology, halloysite has been scientifically investigated for use in nanotechnology, particularly as a carrier for active

ingredients in the pharmaceutical, healthcare, environmental, and fertilizer sectors. This study aims to characterize halloysite mineralogically, without identifying it. To this end, kaolin samples were collected from pegmatites located in the municipality of Conceição do Muqui, Espírito Santo. A sample containing halloysite was selected for mineralogy, technological, and industrial characterization. At the Mineral Technology Center (CETEM), the raw sample and clay fraction (0.02 mm) were characterized using X-ray diffraction (XRD). Scanning electron microscopy (SEM) images were obtained to visually distinguish kaolinite from halloysite. Chemical analyses were also performed to determine the oxide composition of the samples. Density and brightness indexes were developed to complement the mineralogical characterization. The XRD patterns indicated the presence of the clay mineral under study, as well as kaolinite and quartz. The SEM images revealed both kaolinite and halloysite with tubular structures. Chemical analyses using X-ray fluorescence demonstrated a higher concentration of silicon and iron oxides. Based on these results, it is concluded that the state of Espírito Santo has potential for halloysite deposits.

1. INTRODUÇÃO

O caulim é uma rocha formada pela alteração hidrotermal ou intempérica de pegmatitos ricos em feldspatos, onde esses sofrem hidrólise, liberando sílica e íons solúveis, e se transformam em minerais argilosos, gerando uma rocha rica em silicatos hidratados de alumínio, sendo a halloysita um de seus principais componentes (MURRAY, 2007). Este mineral se destaca por sua morfologia tubular e maior teor de água em relação à caulinita, o que o torna promissor em diversas aplicações industriais, especialmente em nanotecnologia (PASBAKHS et al., 2013; CHURCHMAN et al., 2016; SOUZA SANTOS et al., 2009; WILSON, I. & KEELING, 2016.). No Brasil, suas ocorrências estão concentradas nas regiões Sul e Sudeste, mas ainda são pouco estudadas e muitas vezes dispersas na literatura (SALGADO CAMPOS, 2020; TOLENTINO J., 2019). Este trabalho visa caracterizar mineralógica e tecnologicamente uma amostra de caulim proveniente de Conceição do Muqui (ES), com foco na identificação e no aproveitamento da halloysita presente. Estudar ocorrências desse mineral em caulins e sua gênese, auxilia na análise da potencialidade de ocorrência de depósitos economicamente viáveis no Brasil, bem como, aumenta o estudo científico aplicado à nanotecnologia no país.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo estudar e analisar a amostra, coletada na região de Conceição do Muqui, Espírito Santo. Para isso, foram realizados ensaios de caracterização mineralógica e tecnológica no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), com o propósito de avaliar seu potencial para aplicações industriais. O foco da pesquisa está no aproveitamento do principal mineral de interesse presente na amostra, a halloysita, e na exploração de suas aplicações industriais.

3. METODOLOGIA

No CETEM, a amostra foi submetida a várias etapas de beneficiamento, como secagem em estufa a 60 °C, cominuição com rolo cilíndrico e classificação granulométrica úmida em peneiras de diferentes malhas (100 mesh a 635 mesh), com foco em concentrar sua fração <0,02 mm para posteriores análises e aplicações tecnológicas. A caracterização mineralógica foi realizada por Difractometria de Raios X (DRX), no método do pó, utilizando o equipamento Bruker D8 para identificação das fases cristalinas. A composição química foi determinada por Fluorescência de Raios X (FRX), com preparo em pastilhas prensadas com ácido bórico e análise no equipamento PANalytical Axios Max. A morfologia dos minerais foi observada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), em amostras recobertas por paládio e analisadas no microscópio Hitachi TM3030plus. Foi também aplicado o método de Rietveld para quantificação mineralógica detalhada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As imagens obtidas por MEV mostraram morfologias distintas (Figura 1), com halloysita em formas tubulares (cilíndricas e prismáticas) e caulinita com hábito lamelar, confirmando visualmente a presença dos argilominerais.

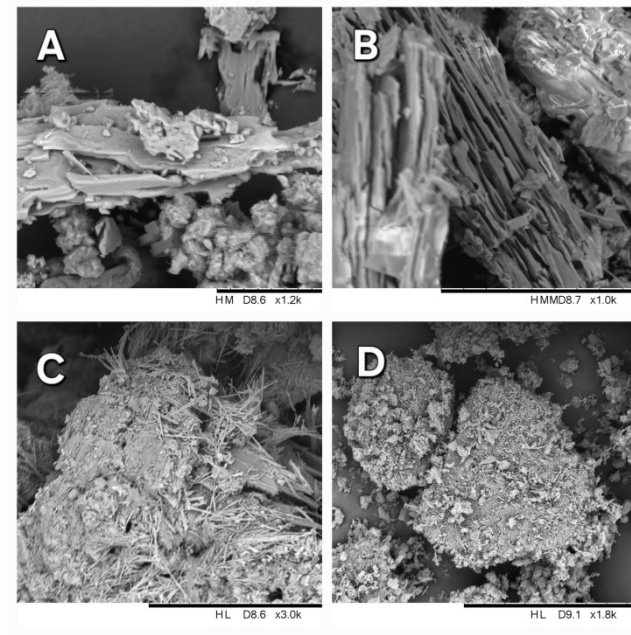


Figura 1: São observados grãos de feldspatos com halloysita tubular e caulinita .
Em a) o foco está no feldspato, em B) a caulinita, em C e D) ocorrências de halloysita tabular nos grãos de feldspato

Os difratogramas de DRX indicaram que, após o peneiramento, houve enriquecimento em frações argilosas, com redução significativa de quartzo e mica da amostra bruta para a <0,02 mm (Figura 2), o que melhora a qualidade do material para uso industrial.

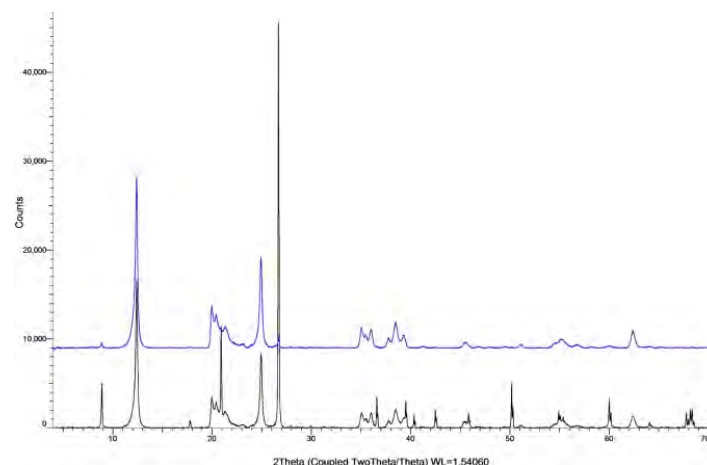


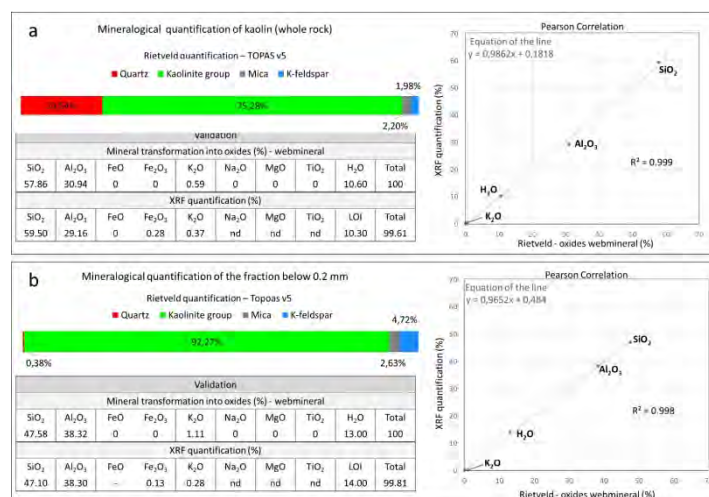
Figura 2: Difratogramas de Raios X das frações bruta (preto) e menor que 635 (azul) em gráfico gerado por DRX

A análise por FRX confirmou aumento no teor de Al_2O_3 e redução de SiO_2 e Fe_2O_3 na fração <635#, além de maior perda ao fogo (PPC), relacionada ao aumento do teor de argilominerais hidratados.

Tabela 1. Resultados das análises por FRX (% em peso)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	PPC	Total
Bruta	59,5	29,16	0,28	0	0,37	10,3	99,61
<0,02 mm	47,1	38,3	0,13	0	0,28	14	99,81

A diferença nos teores de SiO₂ (Figura 3) entre o Gráfico 1 (amostra bruta) e o Gráfico 2 (fração > 0,2 mm) está diretamente relacionada à variação na quantidade de quartzo presente. Na amostra bruta, o quartzo ainda se encontra em concentração significativa, enquanto na fração <0,2 mm observa-se uma redução considerável desse mineral, como resultado dos processos de classificação e peneiramento, os quais concentram as frações mais finas, enriquecidas em minerais do grupo da caulinita. A diminuição do teor de SiO₂ é acompanhada por um aumento relativo de Al₂O₃ e H₂O, evidenciando a maior presença de minerais argilosos (com menor quantidade de SiO₂ na fração fina, ainda que feldspato e mica permaneçam presentes, porém em menor proporção).

**Figura 3:** Resultado da análise utilizando o método de Ritveld.

5. CONCLUSÕES

Os resultados indicam que a amostra possui qualidade adequada para aplicações industriais que exigem alta pureza e baixa abrasividade, já que teores elevados de quartzo afetam negativamente propriedades como brancura e alvura (LUZ; LINS, CETEM, 2005). Isso reforça o potencial da halloysita do Espírito Santo para usos em cerâmica, nanotecnologia e outras aplicações especializadas, além de abrir caminho para estudos futuros.

6. AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha gratidão ao CNPq pelo apoio concedido através da bolsa de iniciação científica, que tem sido fundamental para o desenvolvimento do meu projeto. Agradeço também ao CETEM (Centro de Tecnologia Mineral) pela disponibilização dos laboratórios e dos recursos necessários para a realização das pesquisas. Não poderia deixar de mencionar a valiosa orientação do Professor Luiz Carlos Bertolino, e meu coorientador Aurélio Fagundes da Silva cujo auxílio tem sido indispensável para o sucesso deste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

LUZ, A.B.; LINS, F.A.F. **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005.

MURRAY, H.H. **Applied Clay Mineralogy**. 2007.

PASBAKHSH, P. et al. **Characterisation of properties of various halloysites**. Applied Clay Science, 2013.

SALGADO-CAMPOS, V. **Prospecção e Caracterização Mineralógica de Ocorrências de Caulim**. UFRJ, 2020.

SOUZA SANTOS, P. et al. **Caulins Haloisíticos das Regiões Sudeste e Sul do Brasil**. 2009.

TOLENTINO J. 2019. **Potencial dos depósitos de caulim halloysítico associados aos pegmatitos da região de Juiz de Fora visando o seu aproveitamento econômico**. Programa de Pós-92 Graduação em Geociências, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Tese de doutorado, 165p.

WILSON, I. & KEELING, J. **Tubular halloysite deposits**. Clay Minerals. 2016.

ESTUDO DO USO DE FLOTAÇÃO EM COLUNA PARA PROCESSAMENTO DE LAMAS DE MINÉRIO DE FERRO

STUDY ON THE USE OF COLUMN FLOTATION FOR PROCESSING IRON ORE TAILINGS SLURRY

Eloisa Maria Fonseca Pereira

Aluna de Graduação de Engenharia de Minas, 10º período
Universidade Federal do Ceará (UFC)
Estágio: abril de 2025 a outubro de 2025
eloisafonseca80@gmail.com

Elves Matiolo

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

Gabriel Dutra de Oliveira

Coorientador, Químico Industrial.
gabrielutr.o@gmail.com

RESUMO

A mineração de ferro gera grandes volumes de rejeitos finos e ultrafinos, cuja disposição representa desafios ambientais e operacionais. Este estudo avaliou a viabilidade da flotação em coluna para o reaproveitamento de lamas de minério de ferro, com amostras do Quadrilátero Ferrífero. Foram analisados os tipos e dosagens de reagentes, a porcentagem de sólidos e velocidades superficiais do ar (Jg) e da água (Jw). Na flotação em bancada, a melhor condição foi obtida com 300 g/t do coletor Flotisor 16939 a pH 10,5, alcançando 76,4% de recuperação e 56,2% de teor de ferro. Na flotação em coluna, utilizando os parâmetros otimizados da bancada, obteve-se 96% de recuperação e 54,8% de teor de ferro, com Jg de 1,5 cm/s e Jw de 0,1 cm/s. A variação na porcentagem de sólidos não afetou significativamente o desempenho. Os resultados indicam que a flotação em coluna é a alternativa mais eficiente e viável para o reaproveitamento de rejeitos ultrafinos de minério de ferro, quando comparada à flotação em bancada.

Palavras chave: Flotação em coluna; rejeitos ultrafinos; quadrilátero ferrífero.

ABSTRACT

Iron ore mining generates large volumes of fine and ultrafine tailings, whose disposal poses significant environmental and operational challenges. This study evaluated the feasibility of column flotation for the recovery of iron ore slimes, using samples from the Quadrilátero Ferrífero region. The effects of reagent types and dosages, solids percentage, and superficial air (Jg) and water (Jw) velocities were investigated. In bench-scale flotation, the best condition was achieved with 300 g/t of the collector Flotisor 16939 at pH 10.5, resulting in 76.4% recovery and 56.2% iron grade. In column flotation, using the optimized bench parameters, 96% recovery and 54.8% iron grade were obtained, with Jg of 1.5 cm/s and Jw of 0.1 cm/s. Variations in solids content did not significantly affect performance. The results indicate that column flotation is a more efficient and viable alternative for the recovery of ultrafine iron ore tailings compared to bench flotation.

Keywords: Column flotation; ultrafine tailings; quadrilátero ferrífero;

1. INTRODUÇÃO

A mineração é uma atividade essencial para o desenvolvimento econômico global, sendo o minério de ferro um dos recursos mais utilizados, principalmente na produção de aço. No Brasil, o setor mineral ocupa posição estratégica, tanto em termos de produção quanto de exportação, com grande relevância socioeconômica (SANTOS, 2021). De acordo Segundo a ANM (2024), em 2023 o Brasil exportou US\$ 43,3 bilhões em produtos de ferro, sendo o minério de ferro responsável por 89,2% desse total. A produção nacional foi de 436,8 milhões de toneladas, concentrada em Minas Gerais, Pará e Mato Grosso do Sul. Os principais destinos foram China, EUA, Argentina e Malásia, reforçando a importância do setor no comércio exterior brasileiro.

Entretanto, o processamento de minérios de baixo teor gera volumes expressivos de rejeitos. O descarte desses materiais em barragens, ainda comum na indústria mineral brasileira, apresenta sérios riscos ambientais e sociais, como mostram os rompimentos ocorridos em Mariana e Brumadinho. Apesar do baixo custo, esse método pode causar contaminação do solo e da água, desmatamento e outros impactos significativos (CARVALHAIS, 2018).

A flotação em coluna surge como alternativa promissora para o reaproveitamento de partículas finas de ferro presentes nos rejeitos. Esse processo difere da flotação convencional por não utilizar agitação mecânica e incluir água de lavagem em contracorrente na parte superior da coluna, promovendo uma separação mais eficiente e seletiva dos minerais de interesse (ROCHA et al., 2009). De acordo com Somasundaran (1980), as partículas presentes nas lamas podem ser classificadas em finos (10 µm a 100 µm), ultrafinos (1 µm a 10 µm) e colóides (menores que 1 µm), sendo estas últimas caracterizadas por sua sedimentação extremamente lenta.

Diante desse cenário, o presente trabalho tem como foco o aproveitamento da lama de minério de ferro proveniente do Quadrilátero Ferrífero por meio da flotação em coluna. Foram avaliados parâmetros operacionais como tipo e dosagem de reagentes, porcentagem de sólidos e velocidades superficiais de ar e água. O objetivo é obter uma recuperação eficiente de ferro, promovendo uma solução sustentável para o setor mineral.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é otimizar a flotação em coluna para reaproveitar a lama de minério de ferro, analisando parâmetros operacionais além de comparar os resultados da flotação em bancada e em coluna, avaliando a qualidade do concentrado.

3. METODOLOGIA

3.1. Preparação da Amostra

A amostra de lama de minério de ferro, oriunda do Quadrilátero Ferrífero, foi recebida em forma de polpa com 50% de sólidos, sendo diluída a 28% sólidos para flotação. Sua caracterização incluiu difração a laser para análise granulométrica, picnometria a gás hélio para determinação da densidade e FRX para quantificação dos principais óxidos.

3.2. Ensaios de Flotação – Escala de Bancada

Inicialmente, foram realizados ensaios em bancada como testes exploratórios, com o objetivo de avaliar as condições mais promissoras para os testes em coluna. Com isso, foram testados quatro coletores da Clariant (Flotinator 16939, Flotinator 5530, CADM 22-381 e CADM 22-382) e hidróxido de sódio (NaOH) como regulador de pH, em células mecânicas modelo D12 (Denver), com volumes de 3 e 5 L, nas etapas rougher e flotação reversa. Avaliaram-se dosagens de coletor (150–450 g/t), pH (9,0; 10,0 e 10,5) e porcentagem de sólidos (35% no condicionamento e 27% na flotação), com vazão de ar de 9,0 L/min e rotação de 1050 RPM. Realizaram-se 15 testes: os 12 primeiros com Flotinator 16939, variando dosagem e pH; os três finais (13-15), com pH 10,5 e 300 g/t fixos, para comparar os coletores.

3.3. Ensaios de Flotação em Coluna – Escala Mini Planta Piloto

Os ensaios de flotação em coluna foram realizados em colunas de 3” (*rougher*) e 2” (*scavenger*), com 2 m de altura. A polpa foi previamente condicionada em três células mecânicas, com pH 10,5, 300 g/t de Flotador 16939 e taxa de alimentação de 10 kg/h. Na etapa *rougher*, a velocidade superficial do ar (J_g) variou de 0,9 a 1,5 cm/s e a da água (J_w) de 0,1 a 0,2 cm/s; no *scavenger*, mantiveram-se constantes em 0,6 cm/s (ar) e 0,1 cm/s (água). A alimentação teve 15% a 20% de sólidos, com camada de espuma de 28 cm e tempo de residência de 5 minutos por etapa.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da Amostra

A amostra de alimentação apresentou 47,8% de ferro como principal constituinte (Tabela 1) com densidade de 3,77 g/cm³. A distribuição granulométrica indicou P₈₀ de 33 µm, com 50% das partículas abaixo de 10 µm.

Tabela 1. Composição química da amostra alimentação da flotação.

Fe (%)	SiO ₂ (%)	P (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MnO (%)
47,8	17	0,1	5,7	0,1

4.2. Ensaios de Flotação – Escala de Bancada

A Figura 1 mostra que dosagem de 300 g/t do Flotador 16939, em pH 10,5, apresentou os melhores resultados globais entre as condições testadas, com teor de ferro de 54,7% e recuperação metalúrgica de 67,1%. Os resultados indicaram que o teor de ferro aumentou com a elevação do pH, variando de aproximadamente 44,2% a 46,2% no pH 9; de 46,6% a 51,6% no pH 10; e de 50,4% a 54,7% no pH 10,5. Em contrapartida, a recuperação apresentou tendência oposta, diminuindo com o aumento do pH: de cerca de 66,8% a 56,1% no pH 9; 63,4% a 54,0% no pH 10; e 61,6% a 50,4% no pH 10,5. Assim, verifica-se um comportamento inversamente proporcional entre teor e recuperação. Nesse contexto, a dosagem de 300 g/t se destaca por promover um bom equilíbrio entre ambos os parâmetros, diferentemente de outras dosagens que resultaram em alto teor com baixa recuperação ou, inversamente, alta recuperação com teor mais baixo no concentrado.

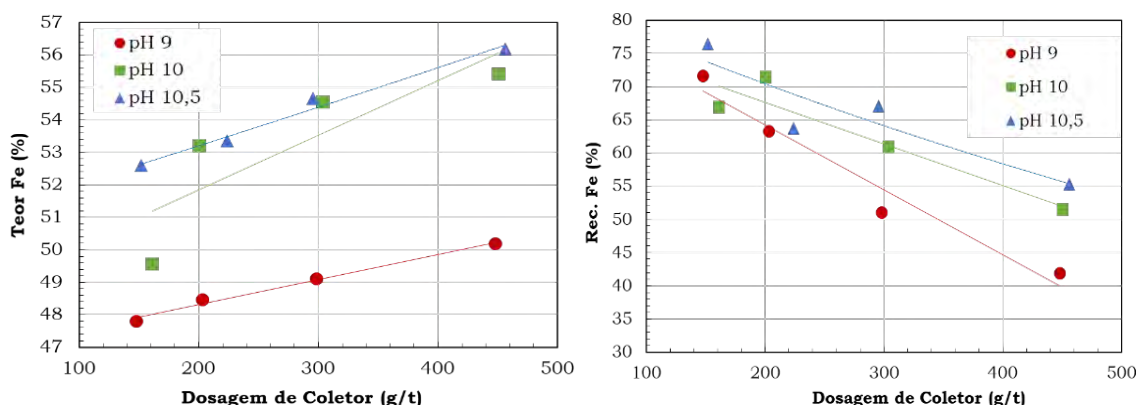


Figura 1: Efeito da dosagem do Flotador 16939.

O coletor CADM 22-382 apresentou os melhores resultados, com recuperação de cerca de 74% e teor de ferro acima de 55%, conforme comparado entre os coletores na Figura 2. Ainda assim, os testes subsequentes foram conduzidos com o Flotador 16939, em atendimento às diretrizes técnicas previamente estabelecidas pela empresa.

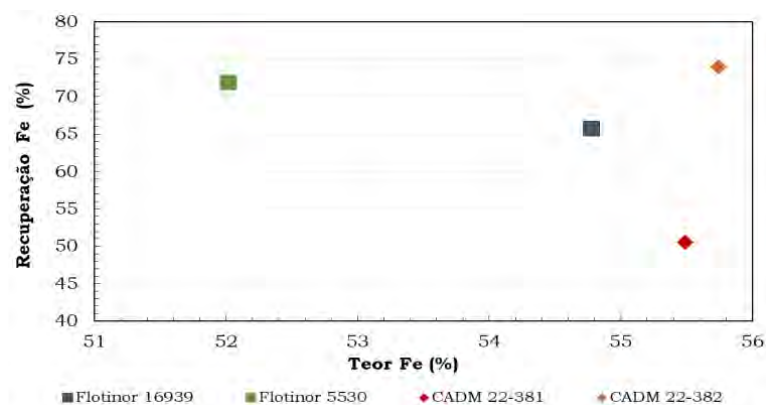


Figura 2: Curva teor versus recuperação de Fe em função do coletor.

4.3. Ensaios de Flotação em Coluna – Escala Mini Planta Piloto

A análise dos resultados apresentado nas Figuras 3 e 4 indica que o melhor desempenho da flotação em coluna foi alcançado com velocidade superficial do ar (J_g) de 1,5cm/s e da água (J_w) de 0,1 cm/s, resultando em teor de ferro de 54,8% e recuperação metalúrgica de 96%.

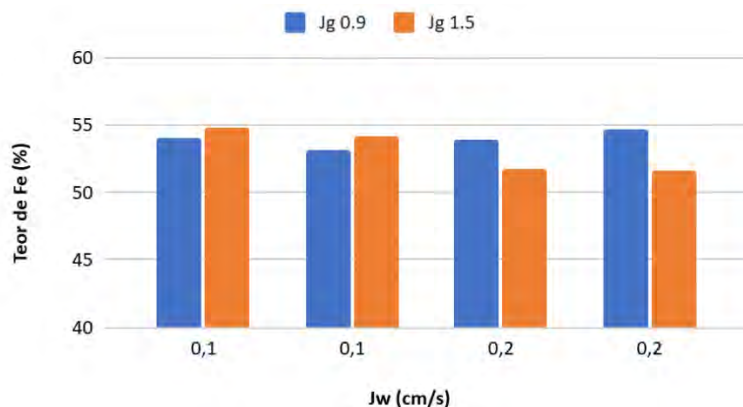


Figura 3: Teor de Fe em função das variáveis J_g e J_w .

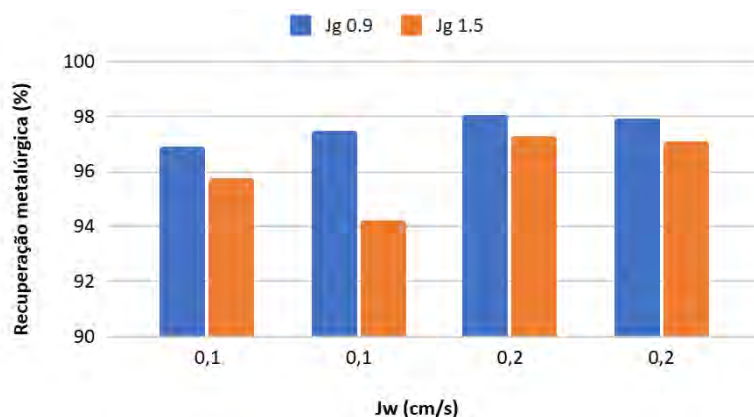


Figura 4: Recuperação metalúrgica em função das variáveis J_g e J_w .

A Figura 5 mostra que a flotação em coluna apresentou desempenho superior à bancada, com recuperações acima de 94% e teores de ferro entre 51,5% e 55%. Já os testes em bancada apresentaram maior variação, com teores entre 46,5% e 51% e recuperações de 10% a 36%. Esses resultados destacam a maior eficiência da flotação em coluna nas condições estudadas.

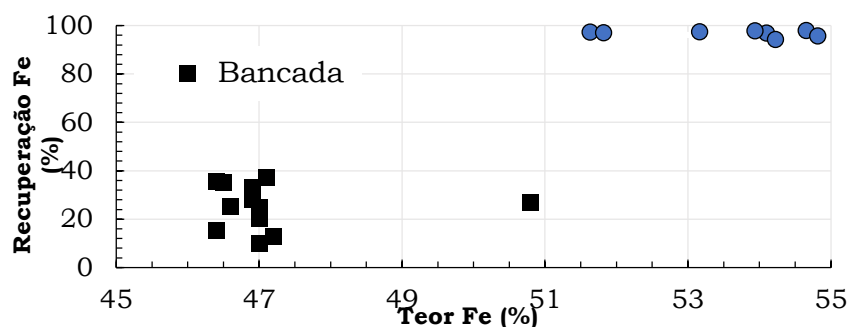


Figura 5: Curva de teor de ferro versus recuperação para os ensaios em célula e coluna.

5. CONCLUSÕES

O presente estudo demonstrou a viabilidade técnica da flotação em coluna na concentração de lama de minério de ferro, utilizando parâmetros otimizados a partir de ensaios preliminares em bancada. A seleção do coletor Flotador 16939, na dosagem de 300 g/t e pH 10,5, mostrou-se eficaz, servindo de base para os testes em coluna. Os resultados em escala piloto evidenciaram desempenho superior, com recuperação metalúrgica acima de 94% e teores de ferro no concentrado entre 51,6% e 55,2%, mesmo sob variações operacionais. As melhores condições foram observadas com maior fluxo de ar (1,5 cm/s) e menor fluxo de água de lavagem (0,1 cm/s), enquanto a variação da porcentagem de sólidos não influenciou significativamente o processo. A comparação entre os métodos destacou a maior estabilidade e eficiência da flotação em coluna, consolidando sua aplicação como uma solução técnica eficaz e sustentável para o aproveitamento de rejeitos finos de minério de ferro.

6. AGRADECIMENTOS

Expresso minha eterna gratidão ao meu orientador, **Elves Matiolo**, pelo valioso conhecimento compartilhado, pela oportunidade de aprendizado e pelo constante incentivo ao meu crescimento acadêmico e profissional. Agradeço, também, a toda a equipe do **CETEM** pelo apoio técnico e pela infraestrutura disponibilizada, que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). **Sumário Mineral – Ferro 2024 (ano base 2023)**. Brasília: ANM, 2024. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/assuntos/economia-mineral/publicacoes/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2023>. Acesso em: 02 ago. 2025.

CARVALHAIS, A.L. **Avaliação da produção de rochas artificiais utilizando como carga mineral rejeito de minério de ferro**. 2018. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

ROCHA, L.; PERES, A.E.C. **Aproveitamento econômico das lamas de ferro**. REM – Revista Escola de Minas, Ouro Preto, v. 62, n. 3, p. 291-295, set. 2009.

SANTOS, A.M.A. **Avaliação de reagentes na flotação direta de minério fosfático, utilizando planejamento fatorial completo**. 2021. 91 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Minas., Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais Unidade Araxá, Araxá, 2021.

SOMASUNDARAN, P. (1980). **Principles of flocculation, dispersion and selective flocculation**. Em P. SOMASUNDARAN, Fine particles processing. Vol. II (pp. 947-976). New York.

CARACTERIZAÇÃO DE ESPINÉLIOS PORTADORES DE NI E CO EM MINÉRIOS LATERÍTICOS: UMA ABORDAGEM COMPARATIVA ENTRE MEV-EDS E μ -XRF

CHARACTERIZATION OF NI- AND CO-BEARING SPINELS IN LATERITIC ORES: A COMPARATIVE APPROACH USING SEM-EDS AND μ -XRF

Erick Augusto Rodrigues Chaves

Aluno de Graduação de geologia, 4º período, UFRJ

Período PIBIC fevereiro de 2025 a agosto de 2025

erickaugusto0903@gmail.com

Matheus Lamas Machado

Orientador, geólogo, M.Sc.

mattlamachado@gmail.com

Reiner Neumann

Orientador, Geólogo, D.Sc.

neumann@cetem.gov.br

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo caracterizar espinélios portadores de Ni e Co presentes em minérios lateríticos das minas de Barro Alto (GO) e São João do Piauí (PI), e na jazida de Jacaré (PA), por meio de análises mineralógicas por MEV-EDS e μ XRF. Apesar da quantificação standardless considerar aspectos físicos da interação dos elementos em ambas as técnicas, os resultados indicam que elementos pesados são superestimados pela μ XRF, enquanto elementos leves são subestimados. Fatores como homogeneidade e alteração dos grãos impactam significativamente as análises, pois o volume amostrado pela μ XRF é mais profundo, gerando composições intermediárias entre fases. A detecção de Ni e Co nesses minérios indica que essas fases podem ter impacto relevante no carregamento dos elementos de interesse.

Palavras chave: Espinélios; níquel; cobalto; ni-lateritas; μ XRF.

ABSTRACT

This study aims to characterize Ni- and Co-bearing spinels found in lateritic ores from the Barro Alto (GO) and São João do Piauí (PI) mines, as well as the Jacaré (PA) deposit, through mineralogical analyses using SEM-EDS and μ XRF. Although standardless quantification in both techniques considers physical aspects of elemental interactions, results indicate that heavy elements tend to be overestimated by μ XRF, while lighter elements are underestimated. Grain homogeneity and alteration significantly influence the analyses, as μ XRF samples a deeper volume, leading to intermediate compositions between mineral phases. The detection of Ni and Co in these minerals suggests that such phases may play a relevant role in the transport and concentration of these economically important elements.

Keywords: Spinels; nickel; cobalt; ni-laterites; μ XRF.

1. INTRODUÇÃO

As lateritas niquelíferas são regolitos intensamente intemperizados derivados de rochas ultramáficas sob climas tropicais ou subtropicais, representando fontes importantes de níquel (Ni) e cobalto (Co) (BUTT e CLUZEL, 2013). Embora contenham cerca de 60–70% dos recursos estimados de Ni, sua exploração só aumentou a partir dos anos 2000, impulsionada por avanços tecnológicos e pela crescente demanda por metais de transição (BUTT e CLUZEL, 2013). Nessas formações, além dos minerais tradicionalmente associados ao Ni, como serpentina, talco e goethita, espinélios como cromita e magnetita também têm sido reportados como relevantes no carregamento de Ni e Co (DYBOWSKA et al., 2022; PUTZOLU et al., 2020). Putzolu et al. (2020) reportaram espinélios com até 2,3% de NiO e 1,6% de CoO, que poderiam representar até 50% do Co total no depósito de Santa Fé (GO), por exemplo. A caracterização do perfil laterítico do depósito de São João do Piauí também identificou a presença de espinélios carregadores de Ni e Co, possíveis refratários ao processamento (DYBOWSKA et al., 2022).

Diante disso, a caracterização precisa desses minerais requer técnicas analíticas sensíveis. A EPMA é ideal para quantificar tanto elementos leves quanto pesados, mas seu alto custo e menor acessibilidade favorecem o uso de métodos como o MEV-EDS e o μ -XRF, que são aplicados a mineralogia automatizada, mapeamento químico 2D, são não destrutivos e exigem mínima preparação da amostra (HILL e SIRBESCU, 2022). No entanto, a detecção de Ni e Co nos espinélios por MEV-EDS ainda é desafiadora, já que os teores frequentemente estão próximos dos limites de detecção e variam de forma heterogênea entre os grãos.

2. OBJETIVO

O objetivo geral é caracterizar espinélios potenciais carregadores de Ni e Co presentes em minérios laterítico provenientes dos depósitos de Barro Alto (GO), Jacaré (PA) e São João do Piauí (PI), por meio de análises realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura com espectroscopia por dispersão de energia (MEV-EDS) e Microfluorescência de Raios X (μ XRF). Seus objetivos específicos envolvem: (1) avaliar a distribuição de Ni e Co nos grãos analisados, quantificando o conteúdo desses elementos nos espinélios presentes nas diferentes amostras; (2) comparar os resultados obtidos pelas técnicas de MEV-EDS.

3. METODOLOGIA

Os grãos de espinélio foram selecionados a partir de diferentes frações granulométricas de amostras previamente pulverizadas abaixo de 500 μ m. A separação foi realizada por meio de ímã de ferite, separador magnético isodinâmico Frantz e catação manual sob lupa. Os concentrados obtidos foram embutidos em resina epóxi para a preparação de seções polidas, totalizando 4 amostras, são elas: BS (Barro Alto), JF(Jacaré), PI_M (Piauí, concentrado de magnetitas) e PI_C (concentrado de espinélios).

As seções foram analisadas em um MEV ZEISS Sigma 300, com dois detectores EDS Bruker XFlash 6|60 (operando a 25 kV, abertura de 60 μ m e distância de trabalho de 8 mm), e em uma μ XRF TORNADO M4 PLUS, com tubo de Rh operando a 50 kV e 400 μ A, também equipado com dois detectores EDS similares aos do MEV-EDS, com policapilar para análises pontuais com $\sim$ 20 μ m de resolução espacial. As análises, foram adquiridas com um mínimo de 5 milhões de contagens de sinal em ambos os equipamentos, buscando otimizar a relação sinal/ruído dos elementos menores e traços. Os espectros obtidos foram processados no software Esprit v.2.6, no modo standardless P/B-ZAF com composição normalizada a 100%.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A comparação qualitativa dos espectros (MEV-EDS e μ -XRF) para os mesmos pontos evidencia diferenças na intensidade dos picos. Os elementos mais pesados, como do Cr ao Ni, apresentam

contagens muito mais intensas na μ -XRF, enquanto os elementos leves, Mg, Al e Si, são mais intensos no MEV (Figura 1). Esse comportamento reflete diferenças nas propriedades

físicas de excitação e detecção entre as duas técnicas: a μ -XRF é mais eficiente na excitação de elementos de maior número atômico e sofre menos com a atenuação dos raios X característicos desses elementos, o que favorece sua detecção (FRIEL *et al.*, 2017; HILL e SIRBESCU, 2022). Pela mesma razão, elementos leves tendem a ter menos contagens na μ XRF, devido à maior absorção dos seus raios X pela amostra, como descrito no modelo P/B-ZAF (FRIEL *et al.*, 2017).

Isso fica mais evidente ao observar que do total de 98 análises que detectaram Ni na μ - XRF após deconvolução, 18 ficaram abaixo do limite de detecção no MEV, totalizando em média 0.26% NiO na μ -XRF. Assim como das 50 análises com CuO na μ -XRF, 36 ficaram abaixo do limite, com uma média de 0.07% CuO na μ -XRF.

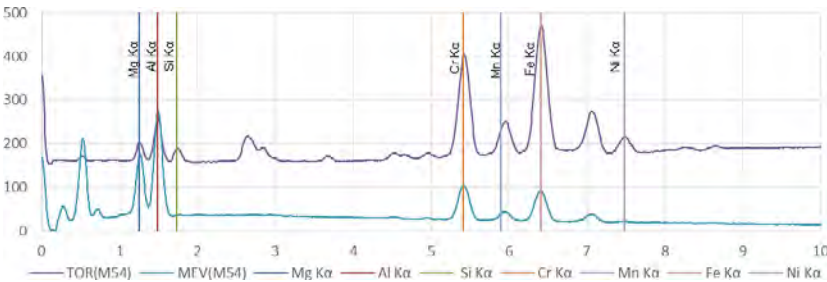


Figura 1: Comparações entre espectros do MEV e μ FRX do grão M54, amostra PI_M.

Esses efeitos também se refletem, em certa medida, nos resultados de teores obtidos por cada técnica: o teor de Fe_2O_3 foi 6.3-6.9% maior na μ -XRF para os espinélios (Tabela 1). Embora os métodos de quantificação empreguem modelos para compensar variáveis físicas como absorção, eficiência de excitação e fluorescência secundária; a heterogeneidade dos grãos, volume e profundidade de excitação podem influenciar a resposta final, especialmente para elementos em baixas concentrações.

Tabela 1: Sumário de análises químicas em média para cada técnica empregada na quantificação.

	n	MgO	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Cr_2O_3	MnO	Fe_2O_3	CoO	NiO	CuO
BS_J											
Sp											
EDS	10	7.89	15.83	0.09	0.06	54.37	0.40	20.79	0.30	0.02	0.00
μ XRF	10	6.60	12.85	0.58	0.04	56.85	0.51	22.11	0.18	0.04	0.01
JF_B											
Sp											
EDS	31	5.92	15.11	0.29	0.31	57.22	0.35	20.32	0.26	0.06	0.00
μ XRF	31	4.36	11.53	0.89	0.34	59.00	0.45	22.69	0.19	0.08	0.02
PI											
Mag											
EDS	22	4.28	5.59	2.98	0.29	15.62	0.52	69.22	0.41	0.68	0.15
μ XRF	22	6.95	8.78	6.86	0.36	12.89	0.46	62.58	0.20	0.60	0.18
Sp											
EDS	36	9.68	27.87	0.83	0.50	29.71	0.34	30.11	0.37	0.18	0.03
μ XRF	36	8.95	25.72	2.69	0.44	28.88	0.25	32.18	0.18	0.26	0.07

De forma geral, os resultados mostram uma tendência de subquantificação de elementos leves (como MgO e Al_2O_3) na μ -XRF e sobrequantificação de elementos pesados (como Fe_2O_3 , NiO e CuO, com exceção do CoO) nas análises por μ -XRF. No caso do CuO nos espinélios da amostra do PI, por exemplo, a média no MEV foi de 0,03% enquanto na μ -XRF foi de 0,07%, mais que o dobro do MEV. Os resultados de Friel *et al.* (2017) corroboram o padrão de desvio das quantificações para leves e pesados.

Apesar disso, alguns resultados destoaram desse padrão. O SiO_2 , por exemplo, mesmo sendo um elemento leve, apresentou teores consistentemente maiores por $\mu\text{-XRF}$ em média em todas as amostras. O mesmo pode ter ocorrido com o Al_2O_3 na amostra PI_M, que também foi subquantificado no MEV. Por outro lado, o CoO , ainda que seja um elemento de transição, foi sempre quantificado em maior quantidade no MEV que no Tornado, comportamento que também se repetiu para NiO e Fe_2O_3 na PI_M. Esses desvios podem estar associados às limitações do algoritmo P/B-ZAF de quantificação por parâmetros fundamentais (FP) do software, que assume homogeneidade e espessura infinita da amostra, condição esta frequentemente não encontrada em materiais geológicos (HILL e SIRBESCU, 2022).

No caso do Co, pode-se inferir que esse resultado pode ser impreciso devido à sobreposição entre os picos $\text{Fe K}\beta$ e $\text{Co K}\alpha$, que compromete a acurácia da deconvolução espectral no modo *standardless*. Assim, é provável que os teores de Co estejam superestimados em ambas análises, ainda maior por MEV. Salge *et al.* (2013) demonstrou que o modo *standardless* para análises de EDS com mais de 1 milhão de contagens é capaz de deconvoluir adequadamente $\text{Fe K}\beta$ e $\text{Co K}\alpha$, no entanto, nossos resultados apresentaram alta correlação nos teores de Fe e Co, sugerindo novamente que os teores de Co são erros analíticos.

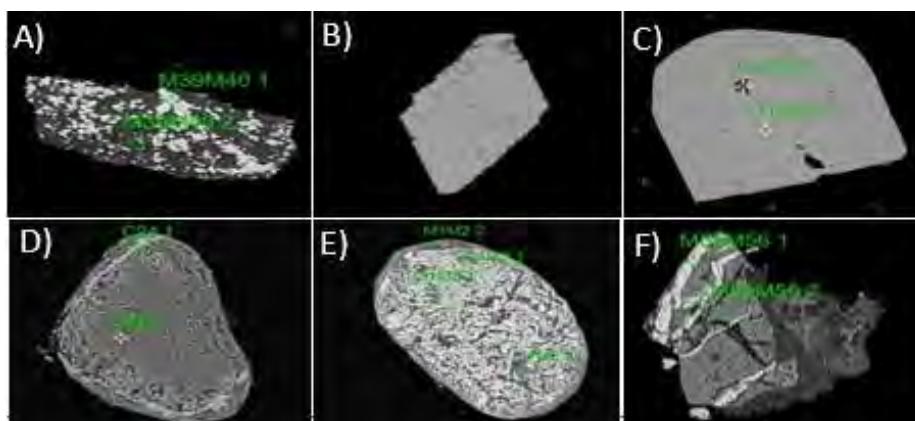


Figura 2: Imagens de grãos feitas no EDS.

A análise dos grãos revela diferentes texturas de lateritização para as diferentes amostras. Os grãos de magnetita da amostra do Piauí apresentam regiões preservadas e alteradas, além de morfologias alongadas e cavidades preenchidas por fases distintas, contendo outros minerais além da magnetita como, por exemplo, quartzo e ilmenita (Fig. 2A, E, F). Em razão disso, os menores teores de Fe das magnetitas na $\mu\text{-XRF}$, diferentemente do observado nas outras amostras, podem estar associados ao grau mais elevado de alteração desses grãos e refletir um volume amostral maior e mais heterogêneo excitado por essa técnica, em comparação ao MEV, que neste caso apresentaria uma medida com menos impurezas minerais na análise. Em contraste os grãos de espinelio de BS e JF, se destacam por apresentar composição interna homogênea, apesar das morfologias irregulares, o que sugere maior resistência aos processos supergênicos (Fig. 2B, C).

Os grãos de espinelio da amostra do PI possuem morfologia heterogênea e bordas alteradas para magnetita e clorita, alteração já descrita por Putzolu *et al.* (2020) (Fig. 2D). Depreende-se, portanto, que a heterogeneidade interna dos grãos e a ocorrência de fases associadas ajudam a explicar algumas divergências observadas entre os dados do MEV-EDS e da $\mu\text{-XRF}$ como aquelas que não se justificam apenas pela absorção de fluorescência na $\mu\text{-XRF}$, como indicado em parte dos resultados da Tabela 1. Além disso, é possível que parte dos elementos de interesse, como o Ni, esteja incorporado em fases adjacentes ou intercrescidas aos espinelios, e não diretamente em sua estrutura, o que é compatível com observações como as de Hill e Sirbescu (2022).

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho buscou contribuir para a compreensão da ocorrência e do comportamento de espinélios como hospedeiros de níquel (Ni) e cobalto (Co) em minérios lateríticos provenientes de diferentes depósitos brasileiros. A utilização conjunta das técnicas de MEV-EDS e μ -XRF possibilitou observar padrões de incorporação desses elementos nos espinélios, bem como discutir as vantagens e limitações envolvidas em cada abordagem analítica.

A μ -XRF demonstrou maior sensibilidade para detectar elementos de transição em baixos teores, como Ni, Co, e Cu embora apresente viés na quantificação, especialmente pela subestimação de elementos leves devido à absorção em profundidade. O método *standardless* P/B-ZAF, utilizado no MEV-EDS, também não foi capaz de contornar completamente os efeitos de absorção e a heterogeneidade das amostras. Ambas as técnicas, portanto, apresentaram limitações quantitativas e torna-se essencial então, o emprego de análises com padrões de matrizes semelhantes que permitam verificar se essa limitação pode ser corrigida por meio de correções apropriadas, principalmente para o caso do Co.

Texturas mineralógicas complexas e o grau de alteração dos grãos dificultaram a identificação precisa dos espinélios e podem indicar que parte do Ni e do Co esteja incorporada em fases minerais associadas, e não necessariamente na estrutura dos espinélios. Apesar disso, a presença desses elementos nos espinélios pode indicar um papel refratário em ambientes lateríticos. Além disso, a diferença no volume amostral analisado, entre MEV (4-7 μ m de diâmetro) e μ XRF (14-20 μ m), afeta diretamente a representatividade e a interpretação dos dados, exigindo cautela na comparação entre os métodos.

6. AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, agradeço pelo apoio ao longo de toda a pesquisa. Sou grato também ao projeto BIOPROLAT pela bolsa de iniciação científica e ao CETEM e seus colaboradores pelo suporte e infraestrutura analítica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BUTT, C.R. & CLUZEL, D. (2013). Nickel laterite ore deposits: weathered serpentinites. *Elements*, 9(2), 123-128.
- DYBOWSKA, A.; SCHOFIELD, P.F.; NEWSOME, L.; HERRINGTON, R.J.; MOSSELMANS, J.F.; KAULICH, B.; & LLOYD, J.R. (2022). Evolution of the Piauí laterite, Brazil: Mineralogical, geochemical and geomicrobiological mechanisms for cobalt and nickel enrichment. *Minerals*, 12(10), 1298.
- FLUDE, S.; HASCHKE, M. & STOREY, M. (2017). Application of benchtop micro-XRF to geological materials. *Mineralogical Magazine*, 81(4), 923-948.
- FRIEL, J.J.; TERBORG, R.; LANGNER, S.; SALGE, T.; ROHDE, M.; BERLIN, J. & BRUKER N.G. (2017). *X-ray and image analysis in electron microscopy*. Pro Business.
- HILL, T. & SIRBESCU, M. (2022). Micro-XRF mapping of chemically zoned beryl: Fast, non-destructive, and precise. *Microscopy and Microanalysis*, 28(S1), 624-628.
- PUTZOLU, F.; SANTORO, L.; PORTO, C.; MONDILLO, N.; MACHADO, M.; SAAR, A.B. & HERRINGTON, R. (2021). The influence of the magmatic to postmagmatic evolution of the parent rock on the Co deportment in lateritic systems: the example of the Santa Fé Ni-Co deposit (Brazil). *Economic Geology*, 116(4), 837-861.
- SALGE, T.; NEUMANN, R.; ANDERSSON, C. & PATZSCHKE, M. (2013). Advanced mineral classification using feature analysis and spectrum imaging with EDS. In *Proceedings: International Mining Congress and Exhibition, 23rd, Turkey, UCTEA Chamber of Mining Engineers of Turkey* (vol. 357).

IMPLANTAÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DO SISTEMA DE GESTÃO DE QUALIDADE NO LABORATÓRIO DE ESPECIAÇÃO DE MERCÚRIO AMBIENTAL (LEMA) – ELABORAÇÃO DE PROCEDIMENTOS E REGISTROS

DEPLOYMENT AND IMPLEMENTATION OF THE QUALITY MANAGEMENT SYSTEM IN THE ENVIRONMENTAL MERCURY SPECIATION LABORATORY (LEMA) – DEVELOPMENT OF PROCEDURES AND RECORDS

Evellyn Juvêncio Conceição Ortega

Aluna de Graduação do 6º período de bacharel em Química

Universidade Federal do Rio de Janeiro

PIBIC/CETEM: 01 de outubro de 2023 a agosto de 2025

evellynjco@gmail.com

Zuleica Carmen Castilhos

Orientadora, Bioquímica, D.Sc.

zcastilhos@cetem.gov.br

Líllian M. Domingos

Co-orientadora, Química Industrial, M.Sc.

ldomingos@cetem.gov.br

RESUMO

Este trabalho contribui para a gestão de qualidade do Laboratório de Especiação em Mercúrio Ambiental (LEMA) do CETEM, que tem como objetivo atender a todos os requisitos da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 (Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração), e obter a acreditação para as análises de mercúrio em amostras ambientais e biológicas, competência que é avaliada pelo INMETRO, onde é julgada a conformidade do laboratório com a respectiva Norma. Este estudo evidencia o atendimento do LEMA a requisitos da Norma e organiza futuras ações, bem como fornece orientações práticas e detalhadas para a implementação do sistema de gestão da qualidade laboratorial. Por isso, apresenta de forma sucinta o conteúdo presente em todos os registros do LEMA, divulgando os conhecimentos adquiridos para o controle de qualidade laboratorial com base na Norma.

Palavras chave: Gestão da qualidade; qualidade de resultados, guia prático, mercúrio ambiental.

ABSTRACT

This work is the result of significant effort dedicated to the quality management of the Environmental Mercury Speciation Laboratory (LEMA) from the Center for Mineral Technology (CETEM), its objective is to meet all the requirements of the ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 standard (General requirements for the competence of testing and calibration laboratories), which provides guidelines for the implementation of a management system in laboratories that perform calibration testing and seek accreditation, a competence assessed by INMETRO, which evaluates the laboratory's compliance with the standard. The research also aims to demonstrate compliance with certain requirements of the standard as a way of ensuring the reliability of the results provided by LEMA. Finally, this document seeks to present, in a concise manner, the content recorded in all relevant documentation, as a means of sharing the knowledge acquired in the pursuit of laboratory quality control based on ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017.

Keywords: Quality management; quality of results, practical guide, environmental mercury

1. INTRODUÇÃO

A contaminação ambiental por mercúrio pode ser oriunda de várias fontes, mas uma das principais é a perda do mercúrio para o meio ambiente a partir de garimpos de ouro, principalmente se ilegal. O mercúrio é utilizado para a recuperação do ouro, por processo de amalgamação. O amalgama formado é termicamente destruído, com recuperação do ouro e liberação de mercúrio para a atmosfera. Seu alto potencial de toxicidade pode trazer prejuízos à saúde da população, principalmente pela exposição à sua forma metilada, o metilmercúrio. Com objetivo de avaliar a contaminação ambiental, são realizadas análises de teor total desse metal em diversas matrizes. A fim de garantir que os resultados dessas análises sejam confiáveis e válidos, o laboratório deve atender os requisitos da norma ABNT NBR ISO/ IEC 17025. A Norma apresenta os requisitos que garantem a competência dos laboratórios de análise. O Laboratório de Especificação de Mercúrio Ambiental (LEMA) do CETEM vem implantando o seu Sistema de Gestão da Qualidade (SGQ) baseado na norma ABNT ISO/IEC 17025 para que possa buscar a acreditação. Esta qualificação de competência é realizada pelo Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO) que avalia a conformidade do laboratório com a Norma. O método utilizado nas análises do LEMA é Espectrometria de Absorção Atômica com Decomposição Térmica da amostra (AAS-TD). O equipamento utilizado nestas análises é o RA-915+ da LUMEX, que é específico para análise de mercúrio, e faz correção de fundo baseada no efeito Zeeman, que elimina interferências espectrais.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo evidenciar o atendimento de requisitos da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 como forma de garantir que os resultados produzidos pelo LEMA sejam confiáveis, e apresentar o conteúdo dos documentos, podendo servir como um guia prático para divulgar o conhecimento adquirido e auxiliar laboratórios de pesquisas que tenham como meta a acreditação de seus ensaios.

3. METODOLOGIA

A metodologia utilizada foi baseada no atendimento dos requisitos da norma ABNT NBR ISO/ IEC 17025, que fornece orientações a respeito do controle de qualidade laboratorial, com a finalidade de garantir que os resultados fornecidos por um laboratório sejam válidos. A documentação elaborada no LEMA será apresentada com os devidos conteúdos, podendo servir de guia prático no processo de implantação do SGQ.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão apresentadas algumas documentações elaboradas até o presente momento e os seus conteúdos para o atendimento dos requisitos da Norma. O processo foi iniciado pelo atendimento aos requisitos relacionados à qualidade de resultados analíticos (OLIVARES & LOPES, 2012).

4.1. Pessoal

Para atender o item 6.2 Pessoal, foram elaborados procedimentos e formulários que visam estabelecer diretrizes para assegurar a competência dos profissionais que executam direta ou indiretamente atividades relacionadas à realização de quantificação de mercúrio total em matrizes ambientais e biológicas. Os documentos são: procedimento de diretrizes para qualificação de pessoal e os formulários de registro de responsabilidades e competências, formulário monitoramento de eficácia de treinamento e formulário registro de treinamentos. O formulário de competências é individual e lista todas as atividades exercidas pelo laboratório e são assinaladas quais o colaborador tem competência para exercer. No formulário de registro de treinamento constam todas as atividades envolvidas nas análises desde o preparo da amostra

até a elaboração de laudo. Após o treinamento, é realizado o monitoramento de treinamento onde o colaborador analisa uma amostra cega e é avaliado. O resultado é registrado no formulário correspondente.

4.2. Confidencialidade e Imparcialidade

O item 4.2 confidencialidade e imparcialidade indicam que as atividades de laboratório devem ser realizadas com imparcialidade e ser estruturadas e gerenciadas de forma a salvaguardar a imparcialidade. Para o atendimento deste item foi elaborado um procedimento e um formulário, onde todos os integrantes do laboratório assinam um termo de compromisso.

4.3. Validação de Método

Para atender ao item 7.2.2 deve ser realizada a validação do método analítico para determinação de mercúrio total nas matrizes peixe e sedimento, com objetivo de comprovar experimentalmente que o método é válido. A validação foi realizada seguindo as orientações do documento DOQ-CGRE-008 INMETRO, onde foram validados os critérios: seletividade, linearidade, faixa de trabalho, limite de detecção, limite de quantificação e exatidão, onde estão inclusos tendência e repetitividade. Os resultados foram analisados estatisticamente pelo teste de hipóteses. Os resultados estão em Ortega e colaboradores (2024). Como complemento, foi elaborado um formulário onde todos os resultados obtidos na validação foram registrados de forma sucinta.

4.4. Utilização de Materiais de Referência

O item 7.7.1a da Norma prevê o uso de material de referência. O LEMA utiliza material de referência certificado (MRC) antes e ao longo das análises (a cada 10 amostras) para cálculo de recuperação. A porcentagem de recuperação é calculada dividindo-se o valor da concentração encontrada na análise pelo valor da concentração certificada do analito no MRC, e multiplicando por 100. Para evidenciar o uso de MRC e das recuperações dentro dos limites estabelecidos, foi elaborada uma carta controle, ferramenta gráfica e estatística, onde são inseridos os valores das recuperações destes MRC. Os limites superiores e inferiores são valores estabelecidos pelo DOQ-CGRE 008, que de acordo com a faixa de concentração utilizada, varia de 80 – 110%.

4.5. Comparação Interlaboratorial

O item 7.7.1a da Norma cita a comparação interlaboratorial. O LEMA participa de ensaios de proficiência internacional anualmente, sempre com excelentes resultados. Para o adequado registro da participação, toda a documentação enviada pelo organizador deve ser devidamente arquivada (convite, instruções de ensaio, registro de data de chegada da amostra a ser analisada e o resultado). Após o recebimento do desempenho do laboratório, é preenchido o formulário de análise crítica para os ensaios de proficiência, onde são armazenados os dados da amostra, como a matriz e a técnica de análise. Esse formulário apresenta os critérios para avaliação de *performance* dos resultados usando o z-score, onde $|Z| \leq 2$ é classificado como satisfatório, $2 < |Z| < 3$ como questionável e $|Z| \geq 3$ como insatisfatório. Quando o resultado do ensaio é questionável ou não é satisfatório, deve ser registrado no documento uma ação corretiva para o erro que ocasionou a insatisfação e uma ação preventiva para que o mesmo não ocorra novamente.

4.6. Avaliação da Incerteza de Medição

Para atender o item 7.6 foi realizada estimativa de incerteza do método de quantificação de mercúrio total (HgT), usando o método “Guia para a expressão de incerteza de medição” GUM (2008), definindo as fontes de incertezas que mais contribuem para o resultado analítico. “A palavra incerteza significa dúvida, e assim, no sentido mais amplo, incerteza de medição significa dúvida acerca da validade do resultado de uma medição”. As fontes de incerteza

identificadas e utilizadas no cálculo foram: incerteza da massa padrão; incerteza da calibração da balança; resolução da balança e desvio padrão da média das medições intermediárias de massa. A incerteza associada ao equipamento AAS-DT é composta pela incerteza associada ao MRC; incerteza associada à curva de calibração e desvio padrão da média das medições intermediárias de MRC. Os cálculos da estimativa de incerteza de medição foram apresentados por Ramos e colaboradores (2019).

4.7. Equipamentos

Para atender o item 6.4 equipamentos, foi elaborada uma planilha para registros. Este arquivo documenta o tipo de equipamento, sua identificação, os resultados da calibração e de manutenção (Equipamento AAS-TD, balança, peso padrão, balão volumétrico e MRC). Os certificados de calibração das balanças e dos pesos padrão passam por uma análise crítica que avalia se os devidos requisitos exigidos foram atendidos. A análise crítica é registrada em um formulário. Os MRC são submetidos a uma avaliação que leva em questão fatores como quantidade e validade. As instruções de trabalho de uso de equipamentos também são documentadas.

5. CONCLUSÕES

Os requisitos atendidos estão em processo de revisão e melhoria contínua, o trabalho continuará sendo realizado com muito empenho para que todos os requisitos sejam atendidos para que o LEMA obtenha a acreditação em seus ensaios.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, a minha orientadora Dra. Zuleica pela oportunidade de continuar no LEMA e concluir o meu segundo trabalho de pesquisa científica e à minha coorientadora Lillian, por toda orientação nesse processo, todos os ensinamentos e todo afeto.

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 Ensaios Químicos. Revisão 09. 2020. RJ. Brasil.

INMETRO Avaliação de dados de medição: **Guia para a expressão de incerteza de medição – GUM 2008**. Duque de Caxias, RJ: INMETRO/CICMA/SEPIN, 2012 141 p

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

ORTEGA, E.J.C.; CASTILHOS, Z.C.; DOMINGOS, L.M. Validação de método analítico para determinação de mercúrio total nas matrizes peixe e sedimento. In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA 33.; 2024 Rio de Janeiro. CETEM/MCTI, 2024.

RAMOS, J.Z.; CASTILHOS, Z.C.; DOMINGOS, L.M. **Aprimoramento do sistema de gestão da qualidade no lema-laboratório de especiação de mercúrio ambiental**. In: VIII Jornada do Programa de Capacitação Institucional – PCI/CETEM Rio de Janeiro. CETEM/MCTI, 2019.

AVALIAÇÃO DO EFEITO DA REMOAGEM NA CONCENTRAÇÃO DE COBRE EM ESCALA PILOTO

EVALUATION OF THE EFFECT OF REGRINDING ON COPPER CONCENTRATION IN PILOT SCALE

Gabriel dos Santos da Silva

Aluno de Graduação de Engenharia Química, 8º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBITI/CETEM: agosto de 2024 a agosto de 2025
gabriel0401@eq.ufrj.br

Elves Matiolo

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

Gabriel Dutra de Oliveira

Coorientador, Químico Industrial, D.Sc.
gabrieldutr.o@gmail.com

RESUMO

O cobre é um elemento amplamente beneficiado por flotação, porém, a oxidação da calcopirita (CuFeS_2) compromete a adsorção dos coletores na superfície do mineral, reduzindo a eficiência da flotação. Assim, a remoagem torna-se fundamental, pois promove a liberação da calcopirita, aumentando sua exposição superficial e otimizando a recuperação de Cu. O objetivo desse trabalho foi analisar o efeito da remoagem às etapas de flotação visando concentrado final com um maior teor e recuperação de Cu. Os resultados foram avaliados a partir da comparação entre dois circuitos com etapas *rougher/cleaner/recleaner/scavenger* com a coluna de flotação de 2", sendo realizados testes com a remoagem previamente à etapa *cleaner*. No circuito sem remoagem, foi obtido teor de cobre no concentrado final de 20 a 22% com recuperação média de 90%. Com a aplicação da remoagem, obteve-se teor de cobre de 29 a 30% com recuperação média de 79%. Foi verificado que a remoagem auxilia na liberação da calcopirita do mineral de ganga tornando-a mais apta à flotação e consequentemente, alcançando um produto final com um maior teor e recuperação de cobre.

Palavras chave: Cobre, calcopirita, remoagem, flotação.

ABSTRACT

Copper is a metal widely beneficiated by flotation; however, the oxidation of chalcopyrite (CuFeS_2) hinders the adsorption of collectors on the mineral surface, reducing the efficiency of the process. Thus, regrinding becomes essential, as it promotes the liberation of chalcopyrite, increases its surface exposure and optimizes Cu recovery. This study aimed to analyze the effect of regrinding on the flotation stages, targeting a final concentrate with higher copper grade and recovery. The results were evaluated by comparing two circuits composed of rougher/cleaner/recleaner/scavenger stages using a 2" flotation column, with tests performed including regrinding prior to the cleaner stage. In the circuit without regrinding, the final concentrate showed a copper grade of 20–22% with an average recovery of 90%. With regrinding, the copper grade increased to 29–30%, with an average recovery of 79%. It was observed that regrinding assists in liberating chalcopyrite from the gangue minerals, making it more amenable to flotation and, consequently, resulting in a final product with improved copper grade and recovery.

Keywords: Copper, chalcopyrite, regrinding, flotation.

1. INTRODUÇÃO

O cobre é usualmente encontrado associado a outros elementos químicos formando minerais que podem ser classificados como sulfetados e oxidados (ANDRADE et al., 2021). Dentre os minerais sulfetados, destaca-se a calcopirita (CuFeS_2), que é o mineral portador de cobre mais abundante e também sua principal fonte comercial, correspondendo a 70% da produção mundial desse elemento (FAIRTHORNE et al, 1997). Do ponto de vista econômico, o Brasil no primeiro trimestre de 2025, encontra-se em décimo quarto lugar no quesito referente à produção mundial de cobre e em décimo segundo lugar em reservas mundiais de cobre, sendo exportados nesse período, aproximadamente 321 mil toneladas desse elemento. (INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO, 2025).

A concentração de calcopirita ocorre a partir do processo de flotação, através da modificação da superfície do mineral, a qual permite a adsorção dos coletores, usualmente xantatos, tornando a superfície hidrofóbica, possibilitando assim, a aderência dos minerais nas bolhas geradas, enquanto os minerais de ganga permanecem na fração afundada devido ao seu caráter hidrofílico. (RIOS et al, 2025). Uma das problemáticas associadas à flotação de cobre é a oxidação da calcopirita que pode gerar espécies hidrofílicas como $(\text{Cu}(\text{OH})_2)$ ou $(\text{Fe}(\text{OH})_2)$ que cobrem a superfície do mineral e impedem a adsorção do coletor xantato, impactando negativamente na recuperação de Cu (EKMEKÇI & DEMIREL, 1997).

Estudos como de Bruckard, Sparrow, Woodcock (2011) apontam que a remoagem previamente a flotação é usualmente aplicada no beneficiamento de minérios de sulfetos de cobre. O processo de remoagem consiste na redução do tamanho da partícula, que culmina na liberação da calcopirita e posterior exposição da nova superfície mineral aos reagentes. Contudo, o processo de moagem excessiva, pode acarretar problemas como carreamento da polpa, devido ao surgimento de partículas ultrafinas (PEASE et al., 2006).

A presença de partículas finas (40 até 13 μm) e ultrafinas (Abaixo de 13 μm) é um dos desafios na flotação atualmente, a qual estima-se que 1/6 de cobre é perdido nessa granulometria (SUBRAHMANYAM & FORSSBERG, 1990). A flotação em coluna é amplamente utilizada para mitigar esse problema, pois o contato bolha e mineral é favorecido por meio do escoamento contracorrente, além de reduzir o arraste hidráulico devido à água de lavagem (FINCH, 1995).

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem por objetivo avaliar o efeito da remoagem sobre a recuperação de cobre a partir da flotação de calcopirita em escala mini planta piloto em associação à coluna de duas polegadas (2").

3. METODOLOGIA

3.1. Caracterização da Amostra

A amostra passou pelas etapas de britagem e moagem, o produto gerado foi homogeneizado (pilha cônica e alongada) e foram retiradas alíquotas para realizar a caracterização física (distribuição granulométrica por peneiramento a úmido e determinação de densidade por picnometria a gás hélio), química (fluorescência de raios X).

3.2. Ensaio de Flotação

Os ensaios de flotação foram realizados em células mecânicas na Mini Planta Piloto (MPP) em associação com a coluna de flotação de 2". O primeiro circuito de flotação avaliado (circuito 1) foi definido com as seguintes etapas: *rougher/cleaner/scavenger/recleaner*, sendo a etapa *cleaner* realizada na coluna de 2". O segundo circuito de flotação teve o intuito de analisar o efeito da remoagem na recuperação de calcopirita, neste circuito foi mantida as etapas supracitadas com a adição da remoagem do concentrado *rougher*.

A flotação sucedeu-se a partir do armazenamento e recirculação da polpa com 50% de sólidos que posteriormente, foi diluída a 35% de sólidos com adição de água de processo com o auxílio de dois tanques pulmão de 50 L, através do uso de uma bomba peristáltica, a polpa foi direcionada para a primeira célula mecânica da MPP para o condicionamento. Os reagentes utilizados foram: Hidróxido de cálcio 1% ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) para ajuste de pH em 11,5, INT 238 (0,05%) como coletor e INT 102 (0,02%) como espumante. As etapas de condicionamento ocorreram em uma faixa de 3 a 4 minutos e o ar na flotação foi injetado com auxílio de rotâmetros de ar.

Foram realizados 10 testes de flotação na MPP, sendo 5 testes para cada circuito com os parâmetros descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros da flotação.

Parâmetros	<i>Rougher</i>	<i>Scavenger</i>	<i>Cleaner</i>	<i>Recleaner</i>
Rotação (RPM)	890	538	-	350
Velocidade superficial do ar - J_{ar} (cm/s)	0,3	0,3	0,8	0,1
Velocidade superficial da água - J_{al} (cm/s)	-	0,1	-	-
Tempo de residência (min)	25	5 – 11	7 – 25	2–6
Dosagem coletor ((INT 238) (g/t)	53	9	9	-
Dosagem de espumante ((INT 102) (g/t)	21	-	-	0 – 4
pH (faixa), controlado por $\text{Ca}(\text{OH})_2$	11,5	11,5	11,5	11,5

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A densidade da amostra medida por picnometria a gás hélio foi de $3,00 \text{ g/cm}^3$. A distribuição granulométrica da alimentação da flotação, apresentou um P_{80} de $94 \mu\text{m}$ com 60% abaixo de $44 \mu\text{m}$. A Figura 1 apresenta a composição química presente no produto pós-moagem classificado em suas diferentes granulometrias, a qual é possível observar que abaixo de $44 \mu\text{m}$ apresenta um maior teor de Cu (1,5%), enquanto Fe tem um aumento a medida que a granulometria diminui de 10,1% a 14,1%. Já o Ni e S se mantiveram constante conforme a diminuição da granulometria.

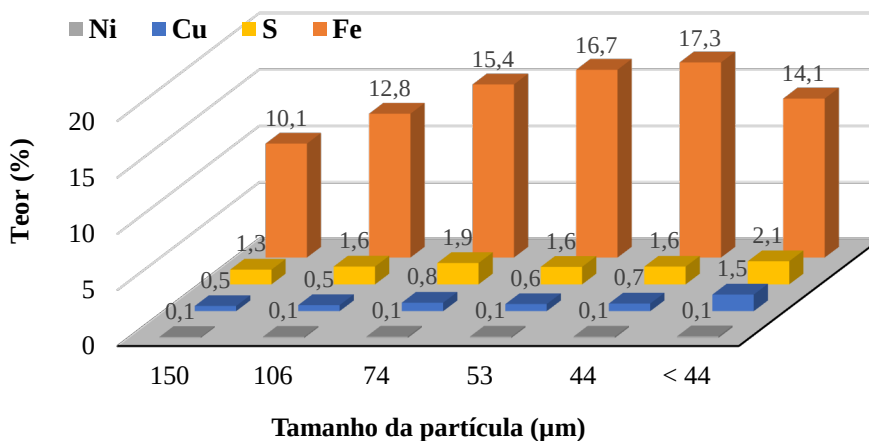


Figura 1: Composição química do ROM em diferentes faixas granulométricas.

O concentrado *rougher*, que alimentou o moinho, constatou P_{80} de $50 \mu\text{m}$ ao passo que o produto dessa remoagem, que foi direcionado à etapa *cleaner*, apresentou em média, P_{80} de $27 \mu\text{m}$.

A Tabela 2 apresenta a composição química da amostra cabeça que foi realizada através do método FRX.

Tabela 2. Composição química da amostra cabeça.

Cu (%)	Fe (%)	Ni (%)	S (%)
1,15	14,2	0,13	1,9

A Figura 2 apresenta a curva de teor versus recuperação de cobre no concentrado final a partir dos circuitos realizados. A partir do gráfico, no circuito 1, o teor de cobre no concentrado manteve-se em uma faixa de 20 a 22%, enquanto a sua recuperação variou de 91 a 94%. Já no circuito 2, com a remoagem, o teor variou de 27 a 30%, com recuperação de 83 a 90%.

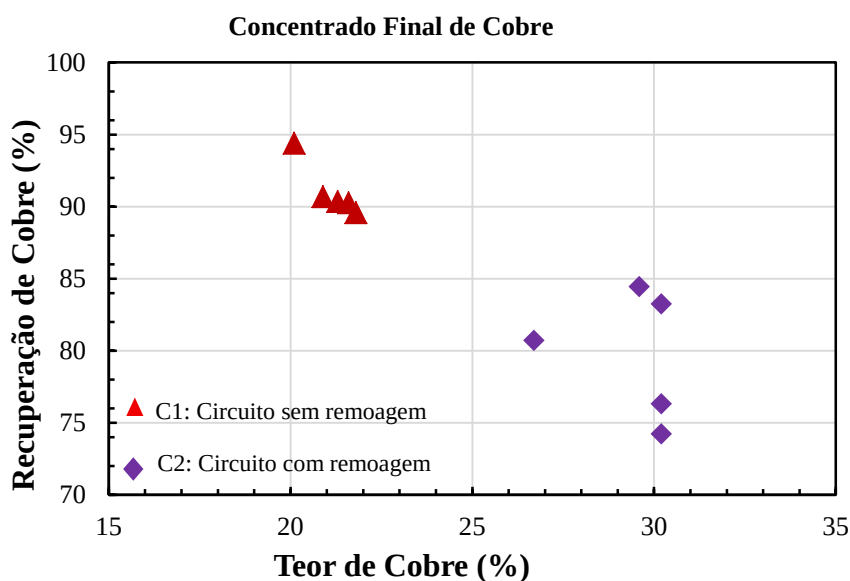


Figura 2: Curva de teor versus recuperação de cobre no concentrado final.

A Figura 3 apresenta o gráfico de comparação de teores ao decorrer das etapas de flotação entre o circuito 1 e 2 para avaliar o efeito da remoagem. Na alimentação, o teor de Cu foi de 1,15% aproximadamente. O circuito 1 apresentou um teor de 19,5% de cobre no concentrado *rougher*, com enriquecimento de 15 vezes e evidenciou-se um decréscimo em relação à etapa sucessiva de 14,1% no concentrado *cleaner*. Na etapa *scavenger*, obteve-se um teor de 19,6% de cobre, enquanto na última etapa, *recleaner*, alcançou-se um teor de 21,8% de Cu. No circuito 2, na etapa *rougher*, o teor de cobre teve um aumento significativo para 20,4 %, já na etapa *scavenger*, apresentou um teor de 20,5%. Nas etapas *cleaner* e *recleaner*, registraram uma elevação no teor de cobre, com 24,2% e 30,3% respectivamente.

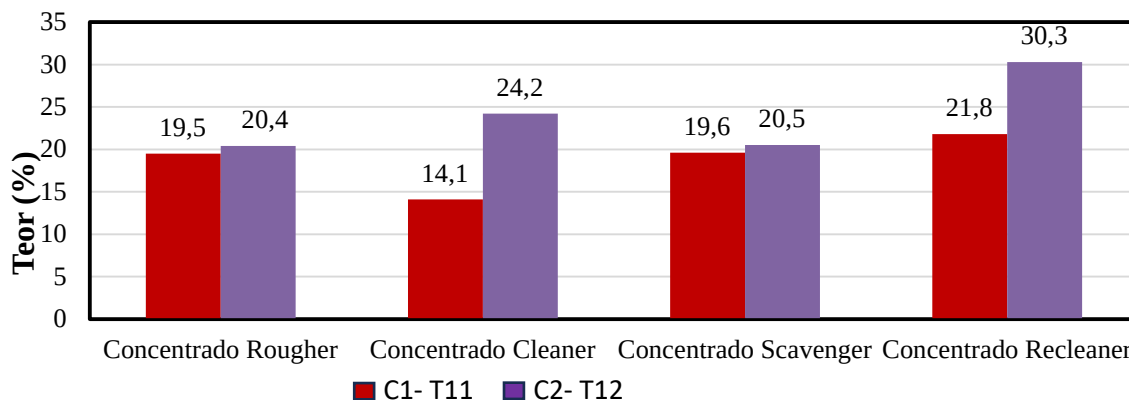


Figura 3: Comparativo de teor de cobre nas etapas de concentração da flotação.

5. CONCLUSÃO

Os testes realizados do circuito 1 e 2 mostraram um maior teor de cobre obtido a partir da utilização da remoagem, alcançando um concentrado final com teor em média de 28,5% e recuperação em média de 87%, enquanto o circuito sem essa etapa crucial obteve em média um teor de 21% com recuperação de 93%. Assim, é possível concluir que após a remoagem do concentrado *rougher* (P_{80} de 27 μm), ocorre a liberação da calcopirita associado a minerais de ganga, o que consequentemente, torna a flotação mais efetiva com resultados melhores em quesito de teor. Diante desses resultados, torna-se notório a relevância da remoagem para atingir altos teores de cobre.

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

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). **Balanço Mineral Brasileiro: Cobre – 2001**. Rio de Janeiro: ANM, 2001. Atualizado em 22 jan. 2025. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/anm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-cobre>.

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

BRUCKARD, W.J.; HILL, R.J.; LASKOWSKI, J.S. **A review of the effects of the grinding environment on the flotation of sulphide minerals**. International Journal of Mineral Processing, v. 100, p. 1-13, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.04.001>.

EISTNER, T.; PEUKER, U. A.; RUDOLF, M. **How gangue particle size can affect the recovery of ultrafine and fine particles during froth flotation**. Minerals Engineering, v. 109, p. 1 - 9, fev. 2017. DOI: 10.1016/j.mineng.2017.02.005.

EKMEKÇI, Z.; et al. **Effects of galvanic interaction on the collectorless flotation of chalcopyrite and pyrite**. International Journal of Mineral Processing, v. 50-51, 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(97\)00050-1](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(97)00050-1).

FAIRTHORNE, G.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. **Effect of oxidation on the collectorless flotation of chalcopyrite**. International Journal of Mineral Processing, v. 49, p. 31-48, 1997.

FINCH, J. A. **Column flotation: A selected review – Part IV: Novel flotation devices**. Minerals Engineering, v. 8, n. 6, p. 587 - 602, jun. 1995. DOI: 10.1016/0892-6875(95)00023-J.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM). **Setor Mineral – 1º trimestre de 2025 – 1T25. Brasília: IBRAM, 2025**. Disponível em: https://ibram.org.br/wp-content/uploads/2025/05/Setor-Mineral-1o-trimestre-2025-%E2%80%93-1T25_v2.pptx.pdf.

PEASE, J.D.; CURRY, D.C.; YOUNG, M.F. **Designing flotation circuits for high fines recovery**. Minerals Engineering, v. 19, n. 6-8, p. 831-840, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.09.056>.

RIOS, Luis A.; BARRAZA, Melanny J.; ROBLES, Pedro A.; QUEZADA, Gonzalo R. **Chalcopyrite flotation, molecular design and smart industry: a review**. International Journal of Molecular Sciences, v. 26, n. 8, p. 3613, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ijms26083613>.

SUBRAHMANYAM, T. V.; FORSSBERG, K. S. **Fine particles processing: shear-flocculation and carrier flotation – a review**. International Journal of Mineral Processing, v. 30, n. 3, p. 265 -286, 1990. DOI: 10.1016/0301-7516(90)90019-U.

ESTUDO DE PROCESSOS DE BIORREMEDIAÇÃO DE METAIS PESADOS COM CIANOBACTÉRIAS EM ÁREAS CONTAMINADAS: ENFOQUE PRÉ – MODELAGEM MOLECULAR

STUDY OF HEAVY METAL BIORREMEDIATION PROCESSES WITH CYANOBACTERIA IN CONTAMINATED AREAS: A PRE-MOLECULAR MODELING APPROACH

Gabriel Seuffetelles Purificação

Aluno de Graduação em Química, 7º período, FTESM

Período PIBIC: maio de 2025 à agosto de 2025

gabrielpurificacao9@gmail.com

Julio Cesar Guedes Correia

Orientador, Químico Industrial, D.Sc.

jguedes@cetem.gov.br

Alexandre Nelson Martiniano Carauta

Coorientador, Químico, D.Sc.

alexandre.carauta@souzamarques.br

RESUMO

As cianobactérias têm despertado crescente interesse científico por serem potenciais alternativas biotecnológicas viáveis para a biorremediação de ambientes contaminados com metais pesados, devido à sua capacidade de sobreviver e prosperar em condições adversas. Este trabalho apresenta uma revisão bibliográfica detalhada sobre os mecanismos de adsorção e absorção desses metais por diferentes espécies de cianobactérias, com ênfase especial no papel dos exopolissacarídeos (EPS) e das metalotioneínas (MTs) na captura e detoxificação dos íons metálicos. Os EPS atuam principalmente na bioadsorção superficial, funcionando como barreiras extracelulares que retêm os metais, enquanto as MTs são proteínas responsáveis pela complexação intracelular dos íons metálicos, auxiliando na sua neutralização e armazenamento seguro dentro das células. A modelagem molecular é destacada como uma ferramenta promissora para estudar essas interações em nível atômico, especialmente pela disponibilidade de estruturas tridimensionais de MTs em bancos de dados. Além disso, a análise comparativa entre diferentes espécies de cianobactérias evidencia a importância da seleção criteriosa de cepas com maior eficiência de bioadsorção, bem como da integração entre dados experimentais e simulações computacionais para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de tecnologias sustentáveis de remediação ambiental baseadas no uso dessas microalgas.

Palavra-chave: cianobactérias, metais pesados, biorremediação, exopolissacarídeos, metalotioneínas, modelagem molecular.

ABSTRACT

Cyanobacteria have emerged as promising biotechnological tools for the bioremediation of environments contaminated with heavy metals, due to their metabolic versatility and resistance to toxic conditions. This study presents a literature review on the mechanisms of metal adsorption and absorption by different cyanobacterial species, focusing on the role of exopolysaccharides (EPS) and metallothioneins (MTs) in metal ion capture and detoxification. EPS are primarily involved in surface biosorption, acting as extracellular matrices that bind metals, while MTs participate in intracellular complexation, contributing to the neutralization and safe storage of toxic ions. Molecular modeling is discussed as a valuable tool to investigate these interactions at the atomic level, particularly with the availability of three-dimensional structures of MTs. Comparative data between species highlight the importance of selecting specific strains with high biosorption potential and integrating experimental results with computational simulations. This integrative approach contributes to the advancement of

environmentally sustainable technologies for the remediation of heavy metal-contaminated areas using cyanobacteria.

Keywords: cyanobacteria, heavy metals, bioremediation, exopolysaccharides, metallothioneins, molecular modeling.

1. INTRODUÇÃO

Metais pesados (MPs) são elementos de alta densidade que não são degradados pelo ambiente, acumulando-se ao longo do tempo. Metais como cobre, zinco e ferro, são essenciais ao organismo humano, enquanto outros, como cádmio, arsênio, chumbo e mercúrio, são tóxicos mesmo em pequenas quantidades (KALITA e BARUAH, 2023; AL-AMIN et al., 2021; SENTHAMILSELVI et al., 2024). Esses metais não são metabolizados e se acumulam no organismo, podendo causar danos graves, como distúrbios cognitivos, anemia, doenças renais, respiratórias, cardiovasculares, neurodegenerativas e malformações congênitas (JOMOVA et al., 2025). No ambiente aquático, podem ser absorvidos por plânctons e se concentrar nos níveis mais altos da cadeia alimentar por biomagnificação, atingindo maiores níveis em peixes e aves marinhas.

As cianobactérias apresentam notável capacidade de remover os MPs do ambiente por meio de dois mecanismos principais: adsorção, que ocorre na superfície celular (extracelular), e absorção, que envolve o transporte dos íons metálicos para o interior da célula (intracelular). A eficiência desses processos depende de diversos fatores, incluindo a concentração inicial do metal, tempo de contato, pH, temperatura, salinidade, dureza da água, quantidade de biomassa disponível e diferentes cepas (KALITA e BARUAH, 2023).

A modelagem molecular é uma ferramenta da química computacional, que utiliza de softwares como ORCA, GROMACS, Gaussian, para o desenvolvimento de modelos tridimensionais de moléculas de estudo. Essas simulações permitem prever propriedades estruturais e comportamentos moleculares que seriam inacessíveis por métodos analíticos, otimizando investigações científicas. Por meio dessas ferramentas, é possível analisar interações intramoleculares e intermoleculares, identificar conformações estáveis, estudar mecanismos de reação e avaliar a afinidade entre ligantes e seus alvos, o que é fundamental em áreas como a descoberta de fármacos, a ciência de materiais e a biologia estrutural. Essa abordagem permite prever comportamentos moleculares complexos, reduzindo a necessidade de experimentação extensiva e otimizando investigações em áreas como biotecnologia e ciência de materiais (PESSÔA, et al., 2018).

2. OBJETIVO

Realizar um estudo bibliográfico para analisar os mecanismos envolvidos na atuação das cianobactérias na biorremediação de metais pesados, a fim de identificar etapas moleculares críticas que possam ser exploradas em futuros estudos de modelagem computacional.

3. METODOLOGIA

Este projeto foi desenvolvido por meio de um estudo bibliográfico com foco na atuação das cianobactérias em processos de biorremediação de metais pesados, visando levantar informações que subsidiem futuras simulações de modelagem molecular. A metodologia adotada consistiu em uma revisão sistemática da literatura científica, com a seleção e análise de publicações relevantes nas áreas de microbiologia ambiental, bioquímica, biotecnologia e modelagem molecular.

As fontes de pesquisa incluíram artigos científicos disponíveis em bases de dados acadêmicas reconhecidas, como *Scopus*, *Multidisciplinary Digital Publishing Institute* (MDPI), *PubMed*, *ScienceDirect*, *Google Scholar* e o *Protein Data Bank* (PDB). Foram utilizadas palavras-chave como: "cyanobacteria", "bioremediation", "heavy metals", "molecular modeling", "biosorption", "bioaccumulation", "metallothionein", "EPS".

Foram priorizados artigos publicados nos últimos 25 anos, com ênfase naqueles que apresentam evidências experimentais ou teóricas sobre os mecanismos moleculares envolvidos na interação entre cianobactérias e íons metálicos tóxicos, tais como cádmio (Cd^{2+}), chumbo (Pb^{2+}), mercúrio (Hg^{2+}), cromo (Cr^+), entre outros.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Segundo Al-Amin et al. (2021), a parede celular das cianobactérias possui caráter aniônico, típico de bactérias Gram-negativas, devido à presença de grupos carboxílicos nos peptidoglicanos, no qual os principais sítios de adsorção de metais pesados estão localizados em componentes da membrana, como proteínas, lipídios, lipopolissacarídeos e, principalmente, exopolissacarídeos (EPS). Estes últimos se destacam por sua alta afinidade por cátions metálicos, atribuída à presença de ácidos urônicos e em alguns casos sulfatos, que conferem carga negativa à matriz extracelular. Já o transporte intracelular dos metais ocorre inicialmente por difusão passiva, favorecida pelo gradiente de concentração. Em situações de estresse ou necessidade de regulação, a célula pode acionar mecanismos de transporte ativo. Os três principais tipos de proteínas que estão envolvidos nesse processo podem ser observados no quadro 1.

Quadro 1. Funções e exemplos de proteínas de transporte extra e intracelular.

Tipos/Proteína	Funções	Exemplos
Canais	Realizam transporte passivo com base no gradiente eletroquímico	Porinas, canais de difusão facilitada
Transportadores ativos primários	Utilizam ATP para movimentar íons contra o gradiente	ATPases do tipo P, transportadores ABC
Transportadores secundários	Dependem da força eletromotriz da membrana	CDF, Nramp, MFS

Fonte: (AL-AMIN et al., 2021 – Adaptado).

Após o ingresso no citoplasma, quando em excesso os metais pesados são rapidamente complexados por moléculas quelantes, fundamental para sua sequestração e detoxificação. Dentre os principais agentes quelantes destacam-se as metalotioneínas, proteínas ricas em resíduos de cisteína que formam complexos estáveis com íons como Cd^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} , reduzindo sua toxicidade; as fitoquelatinas, peptídeos derivados da glutatona com alta afinidade por metais, formando complexos insolúveis; e os polifosfatos, polímeros inorgânicos com capacidade quelante inespecífica, que também atuam na regulação iônica. Todo este processo é resumido e simplificado em um esquema observado na figura 1.

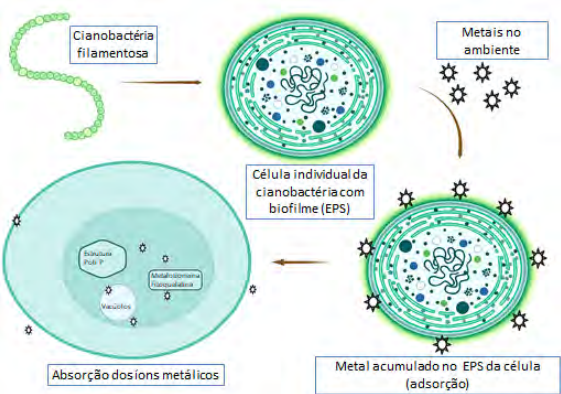


Figura 1: Esquema geral do processo de biorremediação dos metais pesados em cianobactérias
Fonte: KALITA; BARUAH, 2023 – Adaptado.

4.1. Exopolissacarídeos (EPS)

De acordo com Al-Amin et al. (2021) e Kalita e Baruah (2023), as cianobactérias sintetizam polímeros extracelulares compostos predominantemente por polissacarídeos e proteínas, representando de 70% a 90% da biomassa extracelular. Esses biopolímeros podem aderir à parede celular formando cápsulas, bainhas ou biofilmes, ou ainda ser secretados como substâncias solúveis.

Sua composição inclui monossacarídeos como glicose, xilose, ramnose e ácido galacturônico. A presença de grupos funcionais como ácidos urônicos e açúcares sulfatados contribui para a carga negativa dos EPS, favorecendo a ligação com metais catiônicos. A diversidade estrutural desses compostos influencia diretamente sua eficácia na captura de íons metálicos. A síntese de EPS é frequentemente induzida por condições adversas, como exposição a metais pesados, variações de pH e estresse osmótico (ATES, 2015).

4.2. Metalotioneínas (MT)

As metalotioneínas constituem um grupo de proteínas de baixo peso molecular, ricas em resíduos de cisteína, responsáveis por complexar metais pesados por meio de interações com grupos sulfidríla (-SH). Essas proteínas estão presentes tanto em organismos procariontes quanto eucariontes, atuando na proteção celular contra a toxicidade de íons metálicos (YANG et al., 2024).

A estrutura das MTs varia entre espécies. Por exemplo, a proteína expressa pela *Synechococcus elongatus* PCC 7942 a qual tem uma estrutura bem definida por Blindauer et al., (2001) apresenta aproximadamente 17% menos resíduos de cisteína em comparação com as MTs de mamíferos, além de possuir histidinas na região de coordenação metálica, o que confere características estruturais e funcionais distintas.

4.3. Dados de Remoção de Metais Pesados por Cianobactérias

Com base nos dados apresentados por Kalita e Baruah (2023), observa-se que a capacidade de adsorção de metais pesados por diferentes espécies de cianobactérias varia significativamente tanto em função do metal quanto da espécie envolvida, isso pode ser observado no quadro 2. Esses resultados indicam que a eficiência de bioadsorção está diretamente relacionada tanto à espécie de cianobactéria quanto ao tipo de MP em questão, o que reforça a importância de estudos direcionados para a seleção de microrganismos específicos em processos de biorremediação.

Quadro 2. Concentração de metais pesados adsorvidos por cianobactérias.

Cianobactérias/MPs	Cd ²⁺ (mg. Kg ⁻¹)	Pb ²⁺ (mg. Kg ⁻¹)	Hg ²⁺ (mg. Kg ⁻¹)	Cr ¹⁺ (mg. Kg ⁻¹)
<i>Anabaena sphaerica</i>	111,1 mg	121,9 mg	-	-
<i>Phormidium sp</i>	9,6 mg	13,6 mg	-	-
<i>Oscillatoria limosa</i>	10,8 mg	16,4 mg	17,2 mg	-
<i>Synechococcus elongatus</i> <i>PCC 7942</i>	7,2 mg	30,4 mg	-	5,4 mg

Fonte: KALITA; BARUAH, 2023 – Adaptado.

Adicionalmente, o estudo de Al-Amin et al. (2021), também fornece dados no que tange a eficiência e remoção por bioacumulação na cianobactéria *Synechococcus elongatus* PCC 7942 que apresenta uma eficiência de remoção de 50%, 45% e 34% para mercúrio, chumbo e cádmio bivalentes respectivamente.

4.4. Considerações Gerais sobre os Mecanismos de Biorremediação e os Potenciais para Modelagem Molecular

Os exopolissacarídeos (EPS) são importantes na captura extracelular de metais devido à sua carga negativa e grupos funcionais presentes como os carboxílicos e sulfatos, mas apresentam limitações como à falta de uma estrutura tridimensional bem definida e incapacidade de reduzir os metais a formas menos tóxicas com eficiência, o que restringe sua aplicação em modelagem molecular e processos completos de detoxificação.

Por outro lado, as MTs atuam intracelularmente e apresentam alta especificidade na complexação de íons metálicos, com a vantagem adicional de serem capazes de reduzir sua toxicidade por meio da formação de complexos estáveis. O estudo de Blindauer et al. (2001) é particularmente relevante nesse contexto, pois apresenta uma estrutura tridimensional detalhada de uma MT da *Synechococcus elongatus* PCC 7942 complexada com íons de zinco, o que abre perspectivas promissoras para a aplicação desses dados em modelagens moleculares e no design racional de estratégias bioinspiradas para biorremediação.

5. CONCLUSÕES

Em suma, as cianobactérias demonstram grande potencial em processos de biorremediação de metais pesados, especialmente devido à presença de biomoléculas como os EPSs e MTs. Enquanto os EPSs oferecem um meio eficaz de adsorção, as MTs destacam-se por possibilitar a complexação e detoxificação intracelular. O estudo de Blindauer et al. (2001), ao fornecer uma estrutura tridimensional de metalotioneína, representa um avanço significativo para futuras simulações de modelagem molecular, que podem aprimorar o desenvolvimento de tecnologias bioinspiradas para remediação ambiental.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, ao CETEM pela infraestrutura e aos colegas do LABMOL pelo suporte.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-AMIN, A. et al. Cyanobacteria mediated heavy metal removal: a review on mechanism, biosynthesis, and removal capability. *Environmental Technology Reviews*, v.10, n.1, p.44-57, 2021.
- ATES, O. Systems Biology of Microbial Exopolysaccharides Production. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, v.3, art.200, 2015.
- BLINDAUER, C.A. et al. A metallothionein containing a zinc finger within a four-metal cluster protects a bacterium from zinc toxicity. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v.98, n.17, p.9593–9598, 2001.
- JOMOVA, K.; ALOMAR, S.Y.; NEPOVIMOVA, E. et al. Heavy metals: toxicity and human health effects. *Archives of Toxicology*, v.99, p.153-209, 2025.
- KALITA, N.; BARUAH, P.P. Cyanobacteria as a potent platform for heavy metal biosorption: uptake, responses and removal mechanisms. *Journal of Hazardous Materials Advances*, v.11, p.100349, 2023.

PESSÔA, F.K. et al. Missão Institucional Tecnologia Mineral Série: revisão de alguns principais métodos utilizados em modelagem molecular – Parte I: Mecânica Molecular. [S.l.]: [s.n.], 2018.

SENTHAMILSELVI, Dhandapani; ANANDAKUMAR, Selvaraj; KALAISELVI, Thangavel. Bioremediation of heavy metals contaminated soils using cyanobacteria. Bio-organic Amendments for Heavy Metal Remediation, v.[s.n.], p.349-356, 2024.

YANG, Ruoqiu et al. Metallothionein: a comprehensive review of its classification, structure, biological functions, and applications. Antioxidants, v.13, n.7, p.825, 2024.

**EFICIÊNCIA AGRONÔMICA DE FONTE ALTERNATIVA DE BORO A
PARTIR DE SUBPRODUTO DE ROCHAS ORNAMENTAIS**

**AGRONOMIC EFFICIENCY OF AN ALTERNATIVE SOURCE OF BORON
FROM ORNAMENTAL STONES BY-PRODUCTS**

Gabriel Souza Campo

Aluno de Graduação em Agronomia, 3º período
Universidade Federal do Espírito Santo – UFES
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: dezembro de 2024 a agosto de 2025
gabriel.s.campos@edu.ufes

Leonardo Luiz Lyrio da Silveira

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

Guilherme de Resende Camara

Coorientador, Engenheiro Agrônomo, D.Sc.
gcamara@cetem.gov.br

RESUMO

O Brasil destaca-se mundialmente tanto na produção e exportação de rochas ornamentais quanto na agricultura. No entanto, a agricultura brasileira ainda depende, em grande parte, da importação de fertilizantes, o que a torna vulnerável à volatilidade do mercado internacional. Considerando que o país é o quinto maior produtor e exportador de rochas ornamentais do mundo, o aproveitamento dos resíduos gerados por essa cadeia produtiva se alinha aos princípios da economia circular, oferecendo uma alternativa promissora para a fertilização agrícola. Essa estratégia pode contribuir para a soberania nacional no setor agrícola e para o desenvolvimento econômico sustentável. Contudo, a baixa disponibilidade dos nutrientes presentes nesses materiais para as plantas ainda representa um desafio para sua aplicação no campo. Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo realizar um levantamento bibliográfico sobre o potencial de uso, após tratamentos adequados, de minerais silicáticos residuais da produção de rochas ornamentais contendo boro em sua composição química como fontes alternativas de insumo agrícola, por meio da técnica da rochagem.

Palavras-chave: Economia circular, grominerais, fertilizantes agrícolas, boro na agricultura.

ABSTRACT

Brazil stands out globally in both the production and export of ornamental stones and in agriculture. However, Brazilian agriculture still depends largely on fertilizer imports, which makes it vulnerable to the volatility of the international market. Considering that the country is the fifth largest producer and exporter of ornamental rocks in the world, the use of waste generated by this production chain is in line with the principles of the circular economy, offering a promising alternative for agricultural fertilization. This strategy can contribute to national sovereignty in the agricultural sector and sustainable economic development. However, the low availability of nutrients present in these materials for plants still represents a challenge for their application in the field. In this context, the present work aims to conduct a bibliographic survey on the potential use, after appropriate treatments, of residual silicate minerals from the production of ornamental rocks containing boron in their chemical composition as alternative sources of agricultural inputs, using the rocking technique.

Keywords: Circular economy, agrominerals, agricultural fertilizers, boron in agriculture.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil, quarto maior produtor de alimentos do mundo com representatividade de 20% do Produto Interno Bruto é uma potência do agronegócio (PIB) (IBGE, 2020; CNA, 2021). Considerando a tendência mundial de crescimento do consumo de alimentos em cerca de 6% ao ano, para que a produção agrícola nacional possa acompanhar a demanda, será necessário o aumento da produção e da produtividade das safras, as quais estão diretamente relacionadas à fertilidade do sistema solo-planta. Entretanto, no sistema convencional de cultivo, torna-se necessária a importação de fertilizantes solúveis, que hoje correspondem a aproximadamente 80% do quantitativo necessário anual nacional, decorrendo em custos de produção elevados, perda de competitividade e vulnerabilidade diante de outros países (SANTOS; GLASS, 2018; GLOBALFERT, 2021).

A dependência do sistema de produção agrícola nacional pode ser exemplificada a partir das limitações de envio de fertilizantes da Rússia para o Brasil, em consequência indireta aos conflitos diplomáticos estabelecidos entre Rússia e Ucrânia nos últimos anos. De acordo com o Ministério da Economia brasileiro (COMEXSTAT, 2022), cerca de 23% dos fertilizantes químicos importados pelo Brasil em 2021 vieram da Rússia. Se somado à dependência de fertilizantes advindos de Belarus, sétimo maior exportador de fertilizantes ao Brasil e aliado da Rússia, o grau de dependência nacional sobe para 26%. Desta forma, a busca por fontes alternativas adquire grande importância para o futuro da produção agrícola brasileira (BRITO et al., 2019).

Sendo o Brasil o quinto maior produtor e exportador de rochas ornamentais do mundo (ABIROCHAS, 2021a;b), o uso dos resíduos gerados nesta cadeia produtiva, estimados nacionalmente em 18,0 milhões de toneladas no ano de 2019 (ABIROCHAS, 2020), vai ao encontro da Economia Circular e pode, no que tange à inovação de produtos, proporcionar o desenvolvimento econômico mais sustentável e competitivo para as indústrias do setor de mineração concomitantemente ao fornecimento de fontes alternativas de fertilização agrícola (CAMARA et al., 2021).

Desta forma, o uso dos resíduos gerados na cadeia produtiva de rochas ornamentais pode contribuir com a melhoria da fertilidade do sistema solo-planta, sem afetar o equilíbrio ambiental (OLIVEIRA; QUEIRÓZ; RIBEIRO, 2010). Contudo, a baixa solubilidade dos nutrientes que compõem as rochas é, atualmente, uma das principais barreiras para a sua efetiva utilização em campo (CAMARA et al., 2021).

Diante deste cenário, estudos que preconizam uma maior e mais rápida solubilização dos nutrientes presentes nas rochas, a partir de tratamentos físicos, químicos e/ou biológicos, sem que haja aumento significativo nos custos para sua utilização, tornam-se necessários para que a cadeia produtiva de rochas ornamentais possa se tornar mais sustentável, assim como o agronegócio brasileiro menos dependente de insumos externos. O objetivo deste trabalho será uma revisão bibliográfica sobre subprodutos de rochas ornamentais como fonte de Boro no sistema solo-planta.

2. OBJETIVO

O objetivo com este trabalho foi realizar uma revisão bibliográfica sobre potencialidade da utilização de minerais silicáticos que contém Boro em sua composição química como fonte alternativa de insumo agrícola via rochagem, com o intuito de fornecer embasamento teórico para o desenvolvimento de novas pesquisas.

3. METODOLOGIA

Este trabalho consiste em uma revisão bibliográfica, cujo objetivo é identificar, reunir e analisar publicações científicas que tratam do aproveitamento de rochas e resíduos de rochas ornamentais ricas em Boro, como fonte alternativa de insumo agrícola via rochagem.

Foram considerados estudos publicados nos últimos anos, com foco em abordagens que promovam o aproveitamento de rochas e resíduos de rochas como matéria-prima no fornecimento de Boro ao sistema solo-planta. Além da identificação dos materiais utilizados, também foram analisadas as metodologias aplicadas e os principais resultados alcançados. A revisão visa, ainda, apresentar os avanços tecnológicos e as limitações existentes, contribuindo para o aperfeiçoamento da técnica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A rochagem, embora não seja uma prática recente, tem despertado crescente interesse nas últimas décadas. Pesquisas nessa área remontam à década de 1950, quando autores como Theodoro (2006) já apontavam sua capacidade de melhorar as propriedades do solo. No entanto, seu uso permaneceu limitado devido à ampla adoção de fertilizantes solúveis, fortemente impulsionados pelas grandes indústrias do setor. Atualmente, observa-se um renovado interesse pela rochagem, impulsionado por fatores como a busca por fontes alternativas de nutrientes, a necessidade de aproveitamento dos resíduos gerados pela mineração e o avanço de sistemas agrícolas baseados em princípios agroecológicos (CARVALHO, 2013).

Com exceção do nitrogênio, todos os demais nutrientes essenciais ao desenvolvimento vegetal têm origem mineral. Mesmo os sistemas de agricultura orgânica ou agroecológica dependem da adição de minerais, especialmente fósforo (P) e potássio (K). No entanto, sob condições climáticas comuns, os processos naturais de intemperismo físico e químico não são suficientemente rápidos para liberar, em tempo hábil, os nutrientes contidos nas rochas e minerais, de forma a atender às altas exigências de produtividade do setor agrícola moderno. Diante disso, diversas pesquisas têm sido conduzidas com o objetivo de transformar rochas e minerais em fontes viáveis de fertilização, contribuindo para o desenvolvimento de alternativas sustentáveis aos fertilizantes convencionais (LUZ et al., 2010).

Os pós de rochas silicáticas, por exemplo, destacam-se como fontes multinutrientes de liberação lenta (HARLEY; GILKES, 2000). Por essa razão, tendem a apresentar efeitos menos imediatos no curto prazo, sendo mais indicados para culturas perenes e para solos altamente deficientes em nutrientes, em comparação aos fertilizantes solúveis. Isso se deve à natureza mineralógica desses materiais: os nutrientes encontram-se incorporados na estrutura cristalina dos minerais, e sua liberação ocorre por meio de reações de intemperismo químico (HARLEY; GILKES, 2000). A velocidade desse intemperismo depende de diversos fatores, como a composição mineralógica da rocha, a granulometria do pó, o tamanho, grau de alteração e qualidade dos cristais, a intensidade da remoção dos produtos solúveis e as condições químicas do solo onde o material é aplicado (FORMOSO, 2006; MARTINS et al., 2010).

Entre os diversos resíduos gerados pela cadeia produtiva de rochas ornamentais, destacam-se aqueles ricos em minerais borossilicatados, como a turmalina, que apresentam potencial como fonte alternativa de boro (B) para uso agrícola. O boro é um micronutriente essencial para as plantas, participando de funções estruturais e fisiológicas cruciais, como a integridade da parede celular, a divisão celular, a germinação do grão de pólen e o desenvolvimento de frutos e sementes. Contudo, sua disponibilidade no solo é limitada, especialmente em solos tropicais intemperizados, sendo frequentemente necessária sua suplementação (CARVALHO, 2013; SHIREEN et al., 2018).

A turmalina, presente em diversos tipos de rochas ornamentais – notadamente granitos e sienitos –, pode conter entre 3% e 4% de boro em sua composição química, tornando-se uma fonte mineral relevante desse elemento. No entanto, por estar incorporado na estrutura cristalina desses minerais, o boro é liberado de forma lenta e gradual, por meio de processos de intemperismo químico. Essa característica, embora represente um desafio para a disponibilidade imediata do nutriente, pode ser vantajosa em sistemas agrícolas sustentáveis, promovendo um fornecimento contínuo e de menor risco de lixiviação.

O aproveitamento dos subprodutos da lavra e do beneficiamento de rochas ornamentais como fonte de boro via rochagem apresenta-se como uma estratégia promissora, especialmente no contexto da economia circular. Além de reduzir a dependência de fontes comerciais e importadas de fertilizantes boratados, essa abordagem contribui para o reaproveitamento de resíduos minerais, agregando valor a materiais antes descartados. Estudos recentes vêm demonstrando o potencial agrônomo desses materiais após tratamentos de moagem e ativação físico-química, evidenciando seu papel como alternativa viável e sustentável para o fornecimento de boro na agricultura.

5. CONCLUSÕES

Visto toda a relevância que o boro possui para as plantas, a utilização de subprodutos da cadeia produtiva de rochas ornamentais como fonte alternativa de boro representa uma estratégia promissora para promover a sustentabilidade na agricultura e a valorização de resíduos minerais. A presença de minerais borossilicatados, como a turmalina, confere a esses materiais potencial agrônomo, especialmente em sistemas que demandam liberação gradual de nutrientes. No entanto, a baixa solubilidade e a lenta taxa de liberação do boro exigem avanços no conhecimento sobre sua disponibilidade em condições edafoclimáticas específicas, bem como o desenvolvimento de tratamentos físico-químicos que aumentem sua eficiência agrônoma. Investimentos em pesquisa e validações em campo são fundamentais para viabilizar o uso desses materiais como remineralizadores, contribuindo para a segurança nutricional das culturas, a redução da dependência de insumos importados e a consolidação de práticas alinhadas à economia circular e à agricultura de base sustentável.

6. AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, ao meu orientador, Leonardo Lyrio, e ao meu coorientador, Guilherme Camara.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIROCHAS, 2020. Balanço das exportações e importações brasileiras de rochas ornamentais em 2019, 1a ed. Brasília: Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais.

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

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

BRITO, R.S., BATISTA, J.F., MOREIRA, J.G.V., MORAES, K.N.O., SILVA, S.O., 2019. Rochagem na agricultura: importância e vantagens para adubação suplementar. *South American Journal of Basic Education, Technical and Technological*, v., n.1, p.528-540.

CAMARA, G.R., FAITANIN, B.X., SILVEIRA, L.L.L., CHIODI FILHO, C., SANTOS, E.S., 2021. Utilização de rochas ornamentais ricas em minerais potássicos como fonte alternativa de insumo agrícola via rochagem – Parte I. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI.

CARVALHO, A.M.X. Rochagem: um novo desafio para o manejo sustentável da fertilidade do solo. *Sustentabilidade e inovações no campo*, p. 117, 2013.

CNA, 2021. PIB do agronegócio alcança participação de 26,6% no PIB brasileiro em 2020. Brasília: Confederation of Agriculture and Livestock of Brazil. Available in: <https://www.cnabrazil.org.br/assets/arquivos/boletins/sut.pib_dez_2020.9mar2021.pdf>. Accessed 11 March 2022.

- COMEXSTAT, 2022. Foreign Trade Statistics System. Ministry of Economy – Brazil.
- FORMOSO, M.L.L. Some topics on geochemistry of weathering: a review. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, 78: 809-820, 2006.
- GLOBALFERT, 2021. Outlook GlobalFert 2021: 2º reporte anual do mercado de fertilizantes – 2021. Brasília: GlobalFert.
- HARLEY, A. D.; GILKES, R. J. Factors influencing the release of plant nutrient elements from silicate rock powders: a geochemical overview. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 56: 11-36, 2000.
- IBGE, 2020. Levantamento sistemático da produção agrícola: dezembro 2019. Brasília: Brazilian Institute of Geography and Statistics.
- LUZ, A.B.; LAPIDO-LOUREIRO, F.E.; SAMPAIO, J.A.; CASTILHOS, Z.C.; BEZERRA, M.S. Rochas, minerais e rotas tecnológicas para a produção de fertilizantes alternativos. In: Fernandes, F.R.C.; Luz, A.B.; Castilhos, Z.C. (ed.). *Agrominerais para o Brasil*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.
- OLIVEIRA, C.N., QUEIRÓZ, J.P.C., RIBEIRO, R.C.C., 2010. Efeito da fertilização do solo com resíduos de rochas ornamentais na qualidade do biodiesel extraído. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI.
- SANTOS, M., GLASS, V., 2018. Atlas do agronegócio: fatos e números sobre as corporações que controlam o que comemos. Rio de Janeiro: Fundação Heinrich Böll.
- SHIREEN, F., NAWAZ, M. A., CHEN, C., ZHANG, Q., ZHENG, Z., SOHAIL, H., & SUN, G. *Boron: Functions and Approaches to Enhance Its Availability in Plants for Sustainable Agriculture*. *International Journal of Molecular Sciences*, 19(7), 2018.
- THEODORO, S.H. et al. Experiências de uso de rochas silicáticas como fonte de nutrientes. *Revista Espaço e Geografia*, v. 9, n. 2, 2006.

CONCRETO CELULAR FORMADO COM RESÍDUOS DE ARDÓSIA OU VARVITO

CELLULAR CONCRETE USING SLATE OR VARVE RESIDUES

Gabriel Terra Ramos de Oliveira

Aluno de Graduação de Engenharia Química, 9º período, UERJ

Período PIBIC CETEM: setembro de 2023 a agosto de 2025

gabrielterraro@hotmail.com

Roberto Carlos Ribeiro

Orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.

rcarlos@cetem.gov.br

Rosana Elisa Coppedê Silva

Orientadora, Geóloga, D.Sc.

rosanacoppede@gmail.com

RESUMO

A ardósia, uma rocha metamórfica de baixo grau, e o varvito, uma rocha sedimentar com características semelhantes à ardósia comercial, apresentam potencial para substituir agregados ou atuar como adições minerais. O Brasil destaca-se no cenário global pela abundância de recursos minerais, resultado de sua diversidade geológica. No entanto, a atividade mineradora gera um grande volume de resíduos, estima-se que mais de 80% do material extraído não é aproveitado diretamente. Diante desse cenário, estudos têm investigado o reaproveitamento desses resíduos como insumos para a construção civil. Este trabalho aborda o uso de resíduos de ardósia e varvito na produção de concreto celular, contribuindo para a melhoria das propriedades do concreto em aspectos como trabalhabilidade, resistência e durabilidade. Foram preparados corpos de prova com tipos de cimento diferente, além dos resíduos minerais. Concluiu-se que os corpos de prova com varvito apresentaram uma maior dureza e resistência a compressão.

Palavras-chave: Concreto celular, resíduo de rocha.

ABSTRACT

Slate, a low-grade metamorphic rock, and varve, a sedimentary rock with characteristics similar to commercial slate, show potential to replace aggregates or act as mineral additives. Brazil stands out globally for its abundance of mineral resources, a result of its geological diversity. However, mining activities generate a large volume of waste—it's estimated that over 80% of the extracted material is not directly utilized. In this context, studies have explored the reuse of such waste as raw material for the construction industry. This study addresses the use of slate and varve residues in the production of cellular concrete, aiming to improve concrete properties such as workability, strength, and durability. Samples were prepared using different types of cement along with the mineral residues. It was concluded that samples containing varve showed greater hardness and compressive strength.

Keywords: Cellular concrete, rock residue.

1. INTRODUÇÃO

A ardósia é classificada como rocha metamórfica, e forma-se a partir de uma rocha sedimentar argilosa que sofre metamorfismo de baixo grau, foliada (clivagem ardosiana), de granulação muito fina. As ardósias de Minas Gerais apresentam pequenas variações composicionais e cores pretas, verde, cinza-escuro, vermelha e ferrugem (SILVA, 2015). A denominada “ardósia” de Trombudo (SC), também objeto de estudo neste projeto, é na realidade uma rocha sedimentar, denominada varvito, com a alternância de bandas detríticas e pelíticas que lhe conferem aspecto laminar e com propriedades físico-químicas e tecnológicas semelhantes às da ardósia comercial (DNPM, 2018).

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). Desde a lavra ao beneficiamento, mais de 80% do material é considerado resíduo, podendo ser reutilizado de várias outras formas. As adições minerais são materiais finamente moídos, geralmente adicionados ao concreto em grandes quantidades, visando à obtenção de características específicas, tais como: redução de custos, melhora da trabalhabilidade e até mesmo melhora da resistência do concreto à fissuração térmica, à expansão álcali-agregado e ao ataque por sulfatos.

2. OBJETIVO

Dado tais fatos apresentados o projeto tem como objetivo o desenvolvimento de um concreto celular com uso de resíduos gerados no beneficiamento de varvito e ardósia.

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais

Os cimentos utilizados foram cimento CII e cimento CIII. Os resíduos utilizados foram a ardósia e o varvito. Para a geração da espuma utilizou-se espumante MIBIC e goma xantana para fixação da espuma.

3.2. Métodos

Foram preparados 12 corpos de prova com varvito e 12 corpos de prova com ardósia (Figura 1). Para a preparação do concreto celular, adicionou-se 100 mL de espumante em agitador mecânico até surgimento da espuma em seguida adicionou 5g de goma, para que pudesse dar mais resistência e manter as bolhas de ar formadas. Em outro recipiente, adicionou 300 mL de cimento e 300 mL de resíduo e mexeu até ficar uniforme. Em seguida foi adicionado 100 mL de água gradativamente até toda a mistura ficar úmida. Por fim, misturou os dois recipientes, passou para uma forma cilíndrica, e esperou um tempo de cura de 28 dias.



Figura 1: Corpos de prova de concreto leve contendo resíduos de ardósia e varvito.

3.3. Caracterização do Material

Para determinar a densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água à pressão atmosférica, comumente chamadas de “índices físicos” utilizou-se a norma NBR 15845-2 (ABNT, 2015) a qual obedece aos padrões internacionais de ensaio para a determinação de tais índices. As etapas envolvidas são saturar a amostra por 48 horas e, depois de obter o peso saturado e submerso, colocar na estufa a 70 °C por 24 horas levando assim 4 dias para o ensaio ser concluído. Para determinação da dureza do material, foi utilizado o Equotip 3 - PROCEQ com 20 medições em pontos diferentes para cada corpo de prova. Para determinação dos elementos químicos presentes nas amostras de concreto celular realizou-se a técnica de fluorescência de raios-X (FRX). Para determinação dos compostos mineralógicos utilizou-se a técnica de difração de raios-X (DRX) realizados pela COAM. As imagens por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no equipamento da FEI Quanta 400 com EDS Bruker Nano Quantax 800. Para a determinação dos ensaios de compressão, foi utilizado o aparelho da marca SERVUS. Para a análise termogravimétrica (TGA) foi utilizado o TGA-701 da LECO a 1000°C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em relação aos resultados de análise química por FRX, pode-se verificar na Tabela 1, maiores valores de SiO₂, associado a presença de quartzito, para o cimento CPIII e para os corpos de prova com cimento CPIII, e na média 37,65% para os corpos de prova com varvito, comparado com 35,45% dos corpos de prova com ardósia.

Tabela 1: Valores do ensaio de FRX.

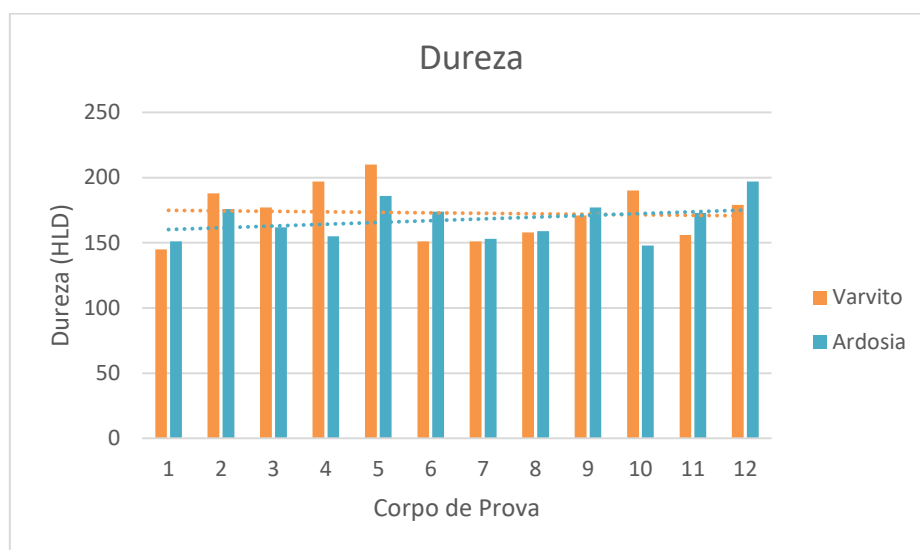
	CIM_CPII + Ardósia	CIM_CPIII + Ardósia	CIM_CPII + Varvito	CIM_CPIII + Varvito	CIM_CPII	CIM_CPIII
Al ₂ O ₃	9,4	11,4	8,2	10,1	4,5	8,9
CaO	27,6	25,8	28,3	23,9	57,0	47,9
Cl	< 0,1	< 0,1	0,12	0,13	ND	ND
Fe ₂ O ₃	3,7	3,3	3,0	2,8	2,5	1,3
K ₂ O	1,4	1,5	1,2	1,4	1,1	0,42
MgO	2,5	4,6	2,3	4,2	1,2	6,3
MnO	0,11	0,18	< 0,1	0,18	0,1	0,24
Na ₂ O	1,4	1,3	1,7	1,7	0,31	0,21
P ₂ O ₅	0,14	< 0,1	0,14	0,13	0,19	< 0,1
SO ₃	0,79	0,59	0,91	0,61	2,2	1,6
SiO ₂	33,1	37,8	34,0	41,3	20,2	29,7
SrO	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,29	0,12
TiO ₂	0,48	0,54	0,38	0,51	0,27	0,52
PPC	19,3	12,6	19,6	13,0	10,1	2,7

Como mostrado na Tabela 2, os resultados dos índices físicos das amostras indicaram uma porosidade entre 29-37%, valores de absorção de água entre 22-37% e de densidade aparente entre 1000-1300 kg.m⁻³.

Tabela 2: Valores do ensaio de índices físicos.

	Densidade Aparente (kg.m ⁻³)	Porosidade (%)	Abs. d'água (%)
Varvito CII	1010,32	37,33	37,30
Varvito CIII	1192,10	30,37	25,60
Ardósia CII	1107,29	32,21	30,08
Ardósia CIII	1279,10	29,19	22,86

Em relação à dureza, pode-se observar na Figura 2 que a média para os corpos de prova de ardósia com o cimento CII foi de 161 HLD, para os corpos de prova com o cimento CIII foi de 167 e para o corpo de prova com o cimento comum foi de 197. Para os corpos de prova de varvito com o cimento CII a média foi de 177 e para os corpos de prova com o cimento CIII foi de 171.

**Figura 2:** Dureza em HDL dos corpos de prova.

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados de compressão onde pode-se verificar uma resistência de acima de 1900 kgf para os corpos de prova com o cimento CIII comparado com um máximo de 1513 kgf do cimento CII, assim como uma resistência média de aproximadamente 2000 kgf do varvito comparado com 1670 kgf da ardósia.

Tabela 3: Valores do ensaio de compressão.

	Força Máx (kgf)	Tensão Máx (kgf.mm ⁻²)	Força de Ruptura (kgf)	Tensão de Ruptura (kgf.mm ⁻²)
Varvito CII	1513,27	1,01	1429,01	0,95
Varvito CIII	2507,30	1,67	1206,58	0,81
Ardósia CII	1377,15	1,02	1582,04	0,99
Ardósia CIII	1968,62	1,31	1589,55	1,06

Na Tabela 4, estão apresentados os resultados de TGA onde se verifica que o cimento CIII apresentou uma menor perda por calcinação de 2,7%, enquanto o cimento CII mostrou uma perda de 10,1%. A ardósia com o cimento CIII apresentou uma perda por calcinação de 12,6%, com o cimento CII 19,2%. Já o varvito com o cimento CIII apresentou valores de 13,0% e com cimento CII 19,6%.

Tabela 4: Valores do ensaio de TGA.

Amostra	Massa (g)	Umidade (%)	PPC (%)
CIM_CPII + Ardósia	1.0020	4.0	19.2
CIM_CPIII + Ardósia	1.0089	5.4	12.6
CIM_CPII + Varvito	1.0090	2.2	19.6
CIM_CPIII + Varvito	1.0088	3.4	13.0
CIM_CPII	1.0005	1.1	10.1
CIM_CPIII	1.0003	0.2	2.7

5. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados de FRX, uma grande presença de sílica, que indica a presença de quartzo na amostra, melhorando a resistência do produto. Os ensaios de TGA indicaram uma maior perda por calcinação nos corpos de prova com ardósia comparado ao varvito, e o cimento CP2 uma perda por calcinação maior que o cimento CP3. Em relação a dureza, os corpos de prova com varvito apresentaram um média ligeiramente superior comparado aos corpos de prova com ardósia, e em relação ao tipo de cimento, não foi possível obter um parâmetro que indicasse qual seria o melhor. Nos ensaios de compressão, mostrou-se que os corpos de prova com varvito, especialmente com o cimento CP3, apresentaram uma maior resistência a compressão. Os índices físicos indicam que os valores da densidade aparente estão dentro dos valores esperado entre 300 kg.m^{-3} e 1800 kg.m^{-3} . Então é possível concluir que, os corpos de prova com varvito e cimento CP3 apresentaram os melhores resultados.

6. AGRADECIMENTOS

Agradecimento ao CNPq pela bolsa e ao CETEM pela infraestrutura.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DNPM/ANM - Departamento Nacional de Produção Mineral/Agência Nacional de Mineração. "Ardósia" de Trombudo Central (SC) – Varvito / Fábio Larroyd, Júlio C. Recuero, Camila L. Centeno, Mathias Heider. – Florianópolis: DNPM, 2018. 39 p.: il. color. Disponível em: <http://antigo.anm.gov.br/portal/dnpm/publicacoes/serie-sustentabilidade/ardosia-de-trombudo-central-sc-varvito>. Acesso em: 2022-08-16.

SILVA, R. Propostas de Aproveitamento de Resíduos de Ardósia da Cidade de Pompéu, Minas Gerais. Revista Intercâmbio, v.6, p. 86-95, 2015.

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

M. Propriedades do Concreto. Editora Pini. Tradução de Salvador E. Giamusso. 828p., 2006.

TRATAMENTO ELETROLÍTICO APLICADO A REJEITOS DA MINERAÇÃO

ELECTROLYTIC TREATMENT APPLIED TO MINING TAILINGS

Gustavo Felipe da Silva

Aluno de Graduação de Engenharia Química, 11º período
Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Período PIBITI/CETEM: junho de 2025 a agosto de 2025
silva.gustavo_1@graduacao.uerj.br

Neanderson Galvão

Orientador, Engenheiro Ambiental, D.Sc.
neandersongalvao@gmail.com

Sílvia Cristina Alves França

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

RESUMO

O presente estudo investiga o potencial da eletro-oxidação como uma etapa integrada ao circuito de beneficiamento mineral, para melhoria nas operações de separação sólido-líquido e possibilidade de reutilização da água de processo. Para tanto, foram avaliados os efeitos da adição de sulfato de sódio como eletrólito suporte no tratamento eletrolítico, por meio da eletro-oxidação de rejeitos de minério de ferro, para eliminar a espuma gerada pela amina residual presente no rejeito, a qual impacta negativamente a eficiência da etapa de espessamento. A adição do sulfato de sódio buscou otimizar a condutividade do meio e favorecer as reações eletroquímicas responsáveis pela degradação de compostos orgânicos e surfactantes presentes nos rejeitos. . A remoção de contaminantes e a redução da turbidez e de compostos orgânicos, permitirá o reuso da água no processamento, reduzindo o consumo de água nova e contribuindo para uma operação mais sustentável. O tratamento combinado resultou numa torta de baixa umidade e sobrenadante de menor turbidez.

Palavras chave: Tratamento eletrolítico, eletro-oxidação, espuma.

ABSTRACT

The present study the potential of electro-oxidation as an integrated step in the mineral beneficiation circuit was investigated, allowing for improved solid-liquid separation performance and the possibility of water reuse in the process. In the project the effects of adding sodium sulfate as a supporting electrolyte in the electrolytic treatment, through electro-oxidation of iron ore tailings, were evaluated to eliminate the froth generated by the residual amine present in the tailings, which negatively impacts the efficiency of the thickening stage. The addition of sodium sulfate aimed to optimize the conductivity of the medium and favor the electrochemical reactions responsible for the degradation of organic compounds and surfactants present in the tailings. The removal of contaminants and the reduction of turbidity and organic compounds enable water reuse in processing, reducing the consumption of fresh water and contributing to a more sustainable operation. The combined treatment resulted in a low-moisture cake and overflow with lower turbidity.

Keywords: Electrolytic treatment, electro-oxidation, froth.

1. INTRODUÇÃO

O beneficiamento do minério de ferro envolve uma sequência de etapas visando obter um concentrado de maior valor agregado que atenda aos padrões industriais. A disponibilidade de água é indispensável para o processamento de minérios, uma vez que praticamente todas as etapas do beneficiamento dependem desse recurso para transporte, separação e concentração dos sólidos. Visando reduzir os custos operacionais e garantir a continuidade do processo, a água utilizada é continuamente recuperada e reutilizada, retornando aos circuitos após etapas de tratamento destinadas à remoção de sólidos e contaminantes residuais (LUZ; FRANÇA; BRAGA, 2018).

As etapas tradicionais de tratamento envolvem o espessamento do rejeito, para o adensamento dos sólidos e a recirculação da água ao processo, seguido da filtração. A presença de reagentes residuais, especialmente espumantes, compromete a sedimentação, gera espuma persistente na superfície do espessador e reduz a eficiência da separação.

A eletro-oxidação surge como uma alternativa promissora para a degradação de espumantes residuais, pois gera espécies oxidantes capazes de mineralizar compostos orgânicos de difícil degradação (GARCIA-RODRIGUEZ et al., 2020). Contudo, a baixa condutividade elétrica da polpa de rejeitos pode inviabilizar o processo. Nesse contexto, a adição de eletrólitos suporte tem sido estudada em outros setores industriais para aumentar a condutividade. O uso de cloreto de sódio tem sido estudado na literatura, entretanto o cloreto residual na água de reuso pode causar corrosão no sistema de adução, além da formação de subprodutos clorados (FANG; LI, 2024).

Assim, o presente estudo visa a investigação do uso de sulfato de sódio como eletrólito suporte na eletro-oxidação do espumante e outros reagentes residuais, reduzindo a formação de espuma no espessamento, sem gerar subprodutos indesejáveis que comprometam a qualidade da água de processo.

2. OBJETIVO

Avaliar a eficiência da adição de sulfato de sódio como eletrólito para minimizar o uso de cloreto de sódio na etapa de eletro-oxidação do processo de tratamento de rejeitos de minério de ferro, comparando os resultados com o tratamento convencional. A avaliação será realizada com base nos parâmetros de turbidez, condutividade e pH do clarificado, bem como a umidade final da torta obtida após o espessamento e filtração.

3. METODOLOGIA

3.1. Preparo das Amostras

As amostras de rejeito utilizadas foram originadas de uma usina de beneficiamento localizada no Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais. O preparo inicial consistiu no peneiramento do rejeito total da usina, utilizando peneira com abertura de 45 µm.

Na fração fina, polpa com 13% de sólidos, adicionou-se eteramina, na concentração de 30 mg/L, conforme condição operacional da usina. Após a adição da eteramina, a amostra foi agitada por 1 min e aerada por mais 1 min, para promover a formação de espuma, para atingir a condição tipicamente observada no espessador industrial.

O rejeito fino foi submetido ao tratamento convencional (TC) e ao pré-tratamento eletrolítico anterior ao tratamento convencional (TE + TC). Em seguida, as amostras foram filtradas e o filtrado e a torta resultantes foram analisados.

Os valores de pH foram medidos com pHmetro Digimed DM22; a turbidez foi determinada com turbidímetro Policontrol AP-2000; e a condutividade elétrica, com condutivímetro MS Tecnopon mCA-150. A umidade da torta foi determinada por gravimetria após secagem em estufa.

3.2. Tratamento Convencional (TC)

Os ensaios de agregação e sedimentação foram realizados utilizando o coagulante Zalta MC526 e o floculante Praestol 2640Z, ambos da marca Solenis, nas concentrações de 20 mg/ cm³ e 40 g/t, respectivamente. Uma amostra de 1,5 L de polpa de rejeito fino foi inicialmente agitada a 300 rpm para garantir adequada homogeneização. Em seguida, foi adicionado o coagulante; após 1 minuto, adicionou-se o floculante. Um minuto depois, a rotação foi reduzida para 150 rpm e mantida por mais 1 minuto, favorecendo a formação dos flocos. Posteriormente, a amostra foi deixada em repouso, sem agitação, por 30 minutos para a sedimentação dos flocos formados.

Após esse período, foram medidos o teor de sólidos do material espessado e os parâmetros de condutividade elétrica, pH e turbidez do sobrenadante.

3.3. Tratamento Eletrolítico (TE)

A amostra foi submetida ao tratamento eletrolítico para degradar a eteramina que forma a espuma. Foi adicionado cloreto de sódio para se obter a concentração de 0,25 g/L de cloreto na polpa. Adicionalmente, adicionou-se sulfato de sódio até que a condutividade da amostra atingisse 1740 µS/cm², valor definido com base em ensaios preliminares. A densidade de corrente aplicada foi de 20 mA/cm².

O sistema eletrolítico utilizou como ânodo uma malha de Ti/RuO₂ e, como cátodo, uma placa de aço inoxidável AISI 304. O tempo do tratamento eletrolítico foi de 30 minutos.

Em seguida, a amostra foi submetida ao Tratamento Convencional descrito anteriormente.

3.4. Filtragem

Após a etapa de espessamento, aos sólidos espessados foram adicionados os sólidos grossos retidos na peneira de 45 µm durante o preparo inicial. O *blend* formado foi submetido ao ensaio de filtragem, utilizando o equipamento Filtratest® Bokela, sob uma pressão de 1 bar, durante 45 segundos. Foi realizada a medição da umidade da torta, por gravimetria, após a secagem em estufa, e para o filtrado obtido foram analisados os parâmetros turbidez, condutividade elétrica e pH.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a etapa de espessamento, os parâmetros turbidez e pH do clarificado e teor de sólidos apresentaram valores semelhantes, a exceção foi a condutividade do tratamento combinado. Os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados da etapa de espessamento.

Tratamento	Turbidez (NTU)	Condutividade (µS/cm ²)	pH	Teor de sólidos (%)
TC	153	609,9	8,4	41,4
TE+TC	113	1919	8,3	40,7

A Figura 1 apresenta decomposição da espuma no começo e fim do tratamento eletrolítico. Durante essa etapa, o pH inicial da amostra foi de 8,7, os valores de pH apresentaram elevação durante a operação, com valor máximo medido de 9,3, mas se estabilizaram a 8,3 ao final do tratamento. Isso ocorre devido ao consumo dos cloretos durante a eletrólise e às hidroxilas produzidas.

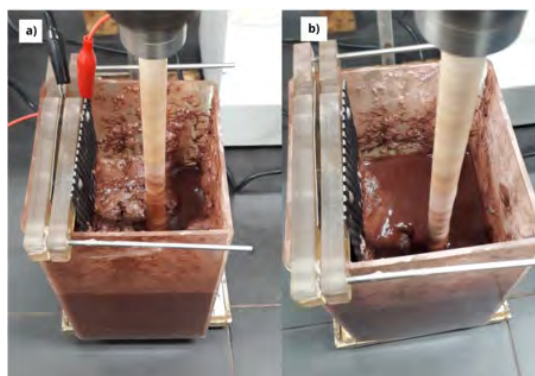


Figura 1: Célula eletrolítica durante tratamento eletrolítico.

a) $t = 0$ min; b) $t = 30$ min.

A Tabela 2 apresenta os resultados da etapa de filtração. É possível notar uma diferença significativa na turbidez e no percentual de umidade na torta produzida, para as duas condições de tratamento avaliadas.

Tabela 2: Resultados da etapa de filtração.

Tratamento	Turbidez (NTU)	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	pH	Umidade da torta (%)
TC	2107	693,5	8,3	30,7
TE+TC	993	1531	8,2	14,2

5. CONCLUSÕES

A aplicação da etapa de tratamento eletrolítico com adição de sulfato de sódio mostrou-se eficaz na decomposição da espuma formada durante a etapa de flotação, além de contribuir para a melhoria da qualidade da separação na etapa de filtração. Os resultados indicam que a eletro-oxidação pode ser integrada de forma eficiente ao circuito de beneficiamento mineral.

Entretanto, ainda são necessários mais estudos envolvendo a caracterização química da amostra, fundamental para avaliar a degradação dos compostos orgânicos e geração de subprodutos clorados.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pelo apoio por meio da bolsa de Iniciação Científica, fundamental para a realização deste trabalho. Gostaria de agradecer ao meu orientador, Neanderson Galvão, a minha coorientadora, Sílvia França, ao suporte técnico, infraestrutura e aos demais colaboradores que tornaram essa pesquisa possível.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FANG, F.; LI, Q. Molecular composition and formation mechanism of chlorinated organic compounds in biological waste leachate treated by electrochemical oxidation with a boron-doped diamond anode. **Chemosphere**, v. 369, p. 143788, 2024.

GARCIA-RODRIGUEZ, O. et al. Electrochemical treatment of highly concentrated wastewater: A review of experimental and modeling approaches from lab- to full-scale. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 2, p. 240-309, set. 2020.

LUZ, A.B.; FRANÇA, S.C.A.; BRAGA, P.F.A. (ORGS.). **Tratamento de minérios**. 6. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018. p. 959

**ESTUDO TEÓRICO DA AGREGAÇÃO SUPRAMOLECULAR DE
COMPLEXOS METAL–D2EHPA: UMA ABORDAGEM TERMODINÂMICA
POR DFT E GFN2-xTB**

**THEORETICAL STUDY OF SUPRAMOLECULAR AGGREGATION OF
METAL–D2EHPA COMPLEXES: A THERMODYNAMIC APPROACH BY
DFT AND GFN2-xTB**

Ícaro Hilário Antunes Alves

Aluno de Graduação em Licenciatura Especial em Química, 7º período
Faculdades Souza Marques.

Período PIBITI: setembro de 2024 a agosto de 2025

ihilario@cetem.gov.br

Letícia Maia Prates

Orientadora, Química, D.Sc.

lmprates@cetem.gov.br

Lucas Andrade Silva

Coorientador, Engenheiro Químico, M.Sc.

lucas.asilva@coppe.ufrj.br

RESUMO

Este trabalho investiga, por meio de modelagem computacional, a agregação supramolecular de complexos metálicos com o extratante organofosforado D2EHPA em fase orgânica sob alto carregamento metálico. Utilizando métodos híbridos computacionais, foram otimizadas e avaliadas as geometrias e energias livres de Gibbs (ΔG) para os complexos oligoméricos MR_2 , M_2R_4 e M_3R_6 com íons bivalentes, nos quais M representa Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ou Zn^{2+} e R representa o extratante D2EHPA. Os resultados revelam que a formação desses agregados é espontânea e termodinamicamente favorável, com destaque para os sistemas de Ni^{2+} e Co^{2+} , que apresentam os menores valores de ΔG . A tendência de estabilização com o aumento do grau de agregação confirma um mecanismo cooperativo de crescimento, correlacionando-se com fenômenos experimentais como aumento de viscosidade e formação de terceira fase. O estudo oferece fundamentos teóricos para otimizar processos industriais de recuperação e seletividade de metais.

Palavras-chave: Química computacional, química de coordenação, hidrometalurgia, extração por solvente, agregação supramolecular.

ABSTRACT

This study investigates, through computational modeling, the supramolecular aggregation of metal complexes with the organophosphorus extractant D2EHPA in the organic phase under high metal loading conditions. Using hybrid computational methods, the geometries and Gibbs free energies (ΔG) of the oligomeric complexes MR_2 , M_2R_4 , and M_3R_6 were optimized and evaluated, where M represents divalent metal ions Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} or Zn^{2+} and R represents the D2EHPA extractant. The results reveal that the formation of these aggregates is spontaneous and thermodynamically favorable, with particular emphasis on Ni^{2+} and Co^{2+} systems, which exhibit the most negative ΔG values. The increasing stabilization with higher degrees of aggregation confirms a cooperative growth mechanism, which correlates with experimental phenomena such as increased viscosity and third-phase formation. This study provides theoretical insights to support the optimization of industrial metal recovery and selectivity processes.

Keywords: Computational chemistry, coordination chemistry, hydrometallurgy, solvent extraction, supramolecular aggregation.

1. INTRODUÇÃO

A extração de metais por processos hidrometalúrgicos representa uma alternativa eficiente aos métodos pirometalúrgicos, oferecendo maior seletividade, menor consumo energético e melhor controle ambiental (HUAIWERI e XIN, 2011). Dentro desse contexto, a extração por solventes (SX) destaca-se como uma técnica amplamente utilizada, fundamentada na química de coordenação para promover a transferência seletiva de íons metálicos entre as fases aquosa e orgânica. Os extratantes atuam na esfera de coordenação, formando complexos estáveis que favorecem a solubilização dos metais na fase orgânica (WILSON et al., 2014).

O desempenho da SX depende da escolha adequada do extratante e das condições operacionais, sendo essencial compreender a química de complexação envolvida (MICHAUD, 2017). Extratantes organofosforados, como o ácido di(etil-hexil) fosfórico (D2EHPA, Figura 1), são amplamente empregados nesses sistemas (SOUZA e MANSUR, 2019). Durante a extração líquido-líquido, agentes como o D2EHPA, na forma desprotonada, formam complexos com os íons metálicos presentes na fase aquosa, transferindo-os para a fase orgânica. Quando a extração começa a atingir progressivamente o limite estequiométrico de 2 D2EHPA para 1 metal (balanço de carga), nota-se a mudança da estequiometria aparente da reação, o aumento da viscosidade da solução, e em último nível a formação de terceira fase. O estudo de Pereira et al. (2021) aponta que o aumento da razão molar metal:ligante pode levar à formação de agregados mais complexos e termodinamicamente estáveis, sugerindo um mecanismo de agregação governado por interações cooperativas entre os centros metálicos e os grupos fosfato.

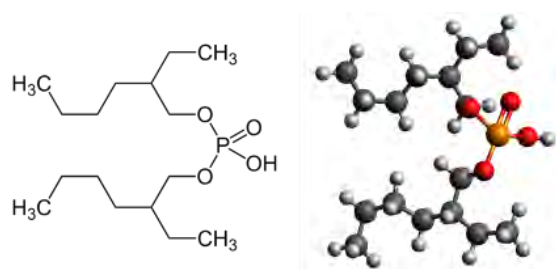


Figura 1: Fórmula estrutural bi- e tridimensional do D2EHPA protonado. Esquema de cores: Hidrogênio – branco, Oxigênio – vermelho, Carbono – cinza, Fósforo – laranja.

Os metais bivalentes (M^{2+}), como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Co^{2+} , podem formar complexos do tipo $M(D2EHPA)_2$, representados neste trabalho como MR_2 , em que M corresponde ao cátion metálico e R ao radical desprotonado do extratante D2EHPA. Esses complexos podem se associar para formar estruturas oligoméricas, como M_2R_4 e M_3R_6 , cuja formação pode ser avaliada termodinamicamente por meio do cálculo da variação da energia livre de Gibbs (ΔG). Tais associações estruturais, muitas vezes de difícil caracterização experimental, podem ser investigadas por meio da modelagem molecular. Essa abordagem utiliza métodos baseados em química quântica e dinâmica molecular para prever o comportamento de sistemas atômicos e moleculares (HUANG, RUDORFF e LILIENFELD, 2023). Dentre os métodos quânticos, destaca-se a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que combina alta precisão no cálculo de energias totais, geometrias de equilíbrio, frequências vibracionais e propriedades espectroscópicas, com um custo computacional balanceado. Assim, essas abordagens computacionais são essenciais para a análise da estabilidade e dos mecanismos de formação de complexos oligoméricos como M_2R_4 e M_3R_6 , contribuindo significativamente para a compreensão de seus comportamentos estruturais e termodinâmicos.

2. OBJETIVO

Investigar, por meio de métodos computacionais, os processos de especiação e agregação supramolecular de complexos metálicos do tipo M_iR_{2i} na fase orgânica com D2EHPA em condição de alto carregamento.

3. METODOLOGIA

A reação teórica de crescimento, considerada como uma reação de polimerização com formação de M_iR_{2i} , tendo o complexo MR_2 como monômero teórico, é representada na Equação 1,



sendo $i=1,2,3$. Nesse caso, MR_2 é a mínima estequiometria que representa os dados de máximo carregamento respeitando o balanço de cargas total. Com base nesse modelo, foram simuladas espécies com diferentes graus de agregação. Para os metais Ca^{2+} , Mg^{2+} e Zn^{2+} , foi possível otimizar os complexos MR_2 , M_2R_4 e M_3R_6 , contendo de 111 a 333 átomos. Para Ni^{2+} , Cu^{2+} e Co^{2+} , as análises limitaram-se a MR_2 e M_2R_4 devido ao alto custo computacional.

Neste trabalho, foram calculados os valores de ΔG para as reações de crescimento oligomérico desses complexos de metais bivalentes, utilizando cálculos quânticos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), a fim de avaliar a estabilidade relativa dessas espécies. Uma etapa prévia de varredura dos estados eletrônicos dos complexos foi realizada, levando em consideração os menores valores de energia eletrônica e possível contaminação de *spin*. Além disso, para obtenção do ΔG e avaliação da estabilidade dos agregados, as geometrias foram submetidas a um cálculo de frequências vibracionais a fim de obter a contribuição termoestatística $G_{(RRHO)}$, que considera correções vibracionais, rotacionais, térmicas e entrópicas baseadas nos modelos do rotor rígido e oscilador harmônico. A energia livre total do sistema foi então estimada pela Equação 2,

$$G = E_{solv} + G_{(RRHO)} + \Delta G_{corr}^\circ \quad (2)$$

sendo E_{solv} a energia eletrônica total do soluto na presença do solvente e o termo ΔG_{corr}° , de 1,89 kcal mol⁻¹, corresponde a uma correção adicional relacionada à conversão do estado padrão da fase gasosa (1 atm) para o estado padrão em solução (1 mol L⁻¹), uma vez que o objetivo é representar a fase líquida orgânica (NEESE et. al. 2020).

Para contornar as limitações computacionais dos métodos de estrutura eletrônica, foi adotada uma abordagem ONIOM para otimização de geometria, baseada nos trabalhos de Silva (2025) e Bursch et al. (2022), combinando o método quântico r²SCAN-3c (DFT) com o semiempírico GFN2-xTB, via *softwares* gratuitos ORCA 6.0.0 e xTB 6.7.1. Em adição, foi obtida a energia eletrônica dos complexos formados na fase orgânica com o modelo de solvente implícito (heptano).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os complexos metálicos MR_2 formados com o ligante D2EHPA em solvente heptano apresentam geometria tetraédrica para Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} e Zn^{2+} . Este arranjo se mantém com o crescimento oligomérico, indicando estabilidade conformacional. Esta estabilidade também é observada para o Cu^{2+} , o qual mantém geometria quadrado planar de MR_2 para M_2R_4 . Já no sistema com Ni^{2+} há modificação estrutural, de quadrado planar no monômero para octaédrica no dímero. Análises por espectroscopia UV-Vis confirmaram os números de coordenação dos complexos de Co^{2+} e Ni^{2+} com D2EHPA na fase orgânica da extração (heptano), revelando simetrias tetraédrica e octaédrica, respectivamente (SANTANILLA, 2017).

A energia livre de Gibbs (ΔG), calculada para as reações de crescimento oligomérico desde MR_2 até M_3R_6 , mostra espontaneidade significativa para os diferentes metais avaliados, conforme pode ser visualizado na Tabela 1. O estudo de Pereira et al. (2021) demonstrou que a formação do dímero Zn_2R_4 é termoquimicamente mais favorável, devido à estabilidade conferida por anéis de oito membros.

Tabela 1: Energia livre de Gibbs (ΔG , kcal mol⁻¹) dos complexos oligoméricos M₂R₄ e M₃R₆.

Espécie/Metal	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
M ₂ R ₄	-25,31	-25,52	-54,74	-53,46	-16,21	-17,13
M ₃ R ₆	-35,54	-35,72	-	-	-	-26,67

Os resultados indicam que os complexos Ni₂R₄ e Co₂R₄, apresentam maior estabilidade termodinâmica dentre os sistemas avaliados, sugerindo mais elevada propensão desses íons à agregação supramolecular na fase orgânica sob alto carregamento de metal. Carson et al. (2018), ao investigarem o extratante CYANEX 272 (ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico), estruturalmente semelhante ao D2EHPA, observaram que a viscosidade da fase orgânica aumenta drasticamente quando o carregamento metálico ultrapassa 80%, sendo esse efeito mais pronunciado para os complexos de Co²⁺ em comparação aos de Zn²⁺. Esse comportamento pode ser atribuído à tendência de metais com coordenação tetraédrica formarem agregados sob saturação de ligantes, sendo a força motriz termodinâmica resultante tanto do alívio de tensões angulares nas geometrias de coordenação quanto do ganho entrópico associado à liberação de moléculas livres do extratante.

Os valores de ΔG mais negativos dos complexos M₃R₆ em relação aos dímeros M₂R₄, para Ca²⁺, Mg²⁺ e Zn²⁺, revelam que o crescimento oligomérico é energeticamente favorável e espontâneo. Como pode ser observado no Figura 2, os valores de ΔG tornam-se mais negativos à medida que aumenta o grau de agregação (menor valor de $\frac{1}{l}$), revelando uma tendência clara de estabilização termodinâmica para os complexos de Ca²⁺, Mg²⁺ e Zn²⁺. A linearidade das regressões evidencia a previsibilidade do processo de agregação, permitindo inferir a formação espontânea de estruturas supramoleculares maiores a partir de unidades monoméricas do tipo MR₂. Silva (2025) adotou abordagem semelhante na investigação de complexos até a estrutura Zn₆R₁₂. A partir do complexo Zn₃R₆, os resultados indicam a consolidação de um mecanismo generalizado de agregação, evidenciado pela diminuição progressiva do ΔG ao longo do processo de polimerização.

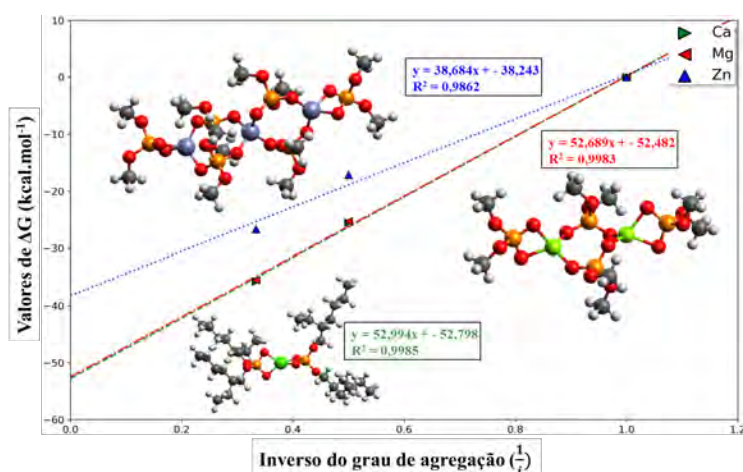


Figura 2: Tendência de estabilização com aumento da agregação. Modelos moleculares ilustram os complexos MR₂, M₂R₄ e M₃R₆ de Ca, Mg e Zn.

O aumento de viscosidade associado ao crescimento oligomérico impacta diretamente em propriedades macroscópicas observadas experimentalmente, como gelificação e variações na estequiometria aparente em sistemas SX com D2EHPA sob alta concentração metálica. Como proposto por Silva (2025), a adição controlada de co-solventes parcialmente polares, tributyl fosfato (TBP) ou octanol, pode mitigar esses efeitos ao reduzir a polarização local e romper interações cooperativas entre os complexos, diminuindo a viscosidade e prevenindo emulsificações. Tal abordagem apresenta potencial relevante para otimizar a estabilidade e o desempenho de sistemas industriais de extração líquido-líquido.

5. CONCLUSÃO

Os resultados computacionais indicam que a agregação supramolecular de complexos metálicos do tipo MiR_2i com D2EHPA é espontânea e termodinamicamente favorável, evidenciada pelos valores negativos de ΔG . A formação dos complexos M_2R_4 e M_3R_6 , especialmente com Ni^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} e Zn^{2+} , revela uma tendência à estabilização conformacional e crescimento oligomérico na fase orgânica sob alto carregamento metálico. As variações geométricas observadas, aliadas à correlação com fenômenos experimentais como aumento de viscosidade, reforçam a eficácia da modelagem molecular na previsão do comportamento de sistemas SX. Os dados obtidos oferecem subsídios teóricos relevantes para otimizar processos hidrometalúrgicos, destacando o uso de co-solventes como estratégia para controlar a agregação e melhorar o desempenho operacional.

6. AGRADECIMENTOS

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

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BURSCH, M. et al. Best-practice DFT protocols for basic molecular computational chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 61, e202205735, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202205735>. Acesso em: 13 jul. 2025.
- CARSON, I. et al. The supramolecular and coordination chemistry of cobalt(II) extraction by phosphinic acids. *European Journal of Inorganic Chemistry*, Weinheim, v. 2018, n. 13, p. 1511–1521, 9 abr. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.201701473>. Acesso em: 13 jul. 2025.
- HUANG, B.; RUDORFF, G.F.V.; LILIENFELD, O. Anatole von. The central role of density functional theory in the AI age. *Science*, Washington, DC, v. 381, n. 6654, p. 170–175, 13 jul. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.abn3445>. Acesso em: 13 jul. 2025.
- MICHAUD, D. SX Solvent Extraction Process Principles Theory. *911 Metallurgist*. Disponível em: <https://www.911metallurgist.com/blog/solvent-extraction-sx/>. Acesso em: 13 jul. 2025.
- NEESE, F. et al. The ORCA quantum chemistry program package. *Journal of Chemical Physics*, v. 152, art. L224108, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0004608>. Acesso em: 13 jul. 2025.
- PEREIRA, A.M. et al. Reactive liquid-liquid test system $ZnSO_4$ /D2EHPA: equilibrium, thermochemical, structural, and spectroscopic insights from experiments and density functional theory. *Hydrometallurgy*, v. 206, p. 105760, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105760>. Acesso em: 13 jul. 2025.
- SANTANILLA, A.J.M. Estudo dos complexos organometálicos formados na etapa de extração de níquel e cobalto, através do uso de extratantes ácidos. 2017. 170 f. Tese (Doutorado em Ciências – Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- SILVA, L.A. *Molecular Modeling of Solvent Extraction of the Reactive System Zn:D2EHPA*. 2025. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2025.
- SOUZA, M.F.A.; MANSUR, M.B. Competing solvent extraction of calcium and/or nickel with Cyanex 272 and/or D2EHPA. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 36, n. 1, p. 541–547, jan./mar. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190361s20170527>. Disponível em: www.abeq.org.br/bjche. Acesso em: 13 jul. 2025.
- WILSON, A.M. et al. Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy. *Chemical Society Reviews*, v. 43, p. 123, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1039/c3cs60275c>. Disponível em: www.rsc.org/csr. Acesso em: 13 jul. 2025.

METODOLOGIA PARA ELABORAÇÃO DE TERMO DE REFERÊNCIA NA SELEÇÃO DE LABORATÓRIOS PARA ANÁLISES AMBIENTAIS

METHODOLOGY FOR PREPARING TERMS OF REFERENCE FOR THE SELECTION OF LABORATORIES FOR ENVIRONMENTAL ANALYSES

Isabela dos Santos Araujo

Aluno de Graduação do 3º período de Química Industrial
Universidade Federal do Rio de Janeiro
araujo.isabela@eq.ufrj.br

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

Este trabalho apresenta a metodologia para a elaboração de um Termo de Referência para a seleção de laboratórios analíticos para avaliação da qualidade ambiental de áreas remotas na Amazônia. Inserido no projeto “Rede de Monitoramento Ambiental no Território Indígena Yanomami (TIY) e Alto Amazonas”, coordenado pelo IBAMA e executado pelo CETEM, o estudo foca nos requisitos exigidos para a determinação de metais, de outros parâmetros e analitos inorgânicos e orgânicos em águas de consumo humano, águas fluviais, sedimentos, peixes, e ecotoxicidade de sedimentos. A metodologia envolve diversas etapas, como a definição da matriz ambiental, os teores limites permitidos pela legislação vigente, a seleção dos melhores métodos analíticos, verificação da competência técnica dos laboratórios com base na norma ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017, a avaliação da viabilidade logística para coleta em função do volume e quantidade de material necessário para as análises e envio das amostras para o destino, assegurada a integridade das mesmas. O trabalho contribui para realizar uma etapa importante em projetos de monitoramento ambiental, garantindo a confiabilidade dos resultados e serve como referência metodológica para iniciativas semelhantes.

Palavras chave: Metais, qualidade ambiental, águas naturais; ICP-MS

ABSTRACT

This study presents the methodology for preparing a Terms of Reference for the selection of analytical laboratories to assess environmental quality in remote areas of the Amazon. Part of the project “Environmental Monitoring Network in the Yanomami Indigenous Territory (TIY) and Upper Amazon,” coordinated by IBAMA and carried out by CETEM, the study focuses on the requirements for the determination of metals, other parameters, and inorganic and organic analytes in drinking water, river water, sediments, fish, and sediment ecotoxicity. The methodology involves several steps, such as defining the environmental matrix, establishing the permissible concentration limits according to current legislation, selecting the most appropriate analytical methods, verifying the technical competence of laboratories based on the ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 standard, evaluating the logistical feasibility of sample collection considering the volume and quantity of material required for analysis, and ensuring proper shipment to preserve sample integrity. This work contributes to an essential stage in environmental monitoring projects by ensuring the reliability of results and serves as a methodological reference for similar initiatives

Keywords: Metals, environmental quality, natural waters, ICP-MS.

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho integra o Projeto “Rede de Monitoramento Ambiental no Território Indígena Yanomami (TIY) e Alto Amazonas”, financiado pelo Ministério do Meio Ambiente e Mudanças do Clima (MMA) e executado pelo CETEM, sob coordenação geral do IBAMA, em parceria com o ICMBio e a FUNAI. O Laboratório de Especiação de Mercúrio Ambiental (LEMA/CETEM) é o responsável pela execução das atividades aqui detalhadas. O projeto tem como objetivo monitorar a qualidade da água de consumo humano, água fluvial, sedimentos e peixes, com foco na determinação de metais e outros analitos exigidos pela legislação ambiental, em comunidades indígenas Yanomami e em Unidades de Conservação Federais adjacentes à TIY, no estado de Roraima.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo apresentar a metodologia desenvolvida com a finalidade de elaborar um Termo de Referência para que se selecionem laboratórios que atuem nas análises de avaliação da qualidade de compartimentos ambientais na TIY e em Unidades de Conservação Federais adjacentes à TIY, e detalhar no que concerne as análises de metais (exceto mercúrio) totais e dissolvidos em amostras de águas fluviais.

3. METODOLOGIA

Foram estabelecidas seis etapas: 1) definição da matriz ambiental considerada e dos Valores Máximos Permitidos (VMP) na legislação ambiental vigente para os parâmetros previamente selecionados; 2) Comparação do VMP com os limites de quantificação de distintos métodos analíticos, buscando metodologias com LQ menor do que o VMP; 3) seleção de métodos analíticos que atendam à etapa 2 e que sejam compatíveis com o volume e peso máximo a ser coletado; 4) as metodologias de preparo de amostras, considerando as características da matriz e dos analitos; 5) verificação da aptidão técnica dos laboratórios concorrentes, por meio da análise do Escopo de Acreditação disponível no site do INMETRO, acessado via Código de Registro de Laboratório (CRL) e por fim, 6) estabelece-se a logística de envio das amostras, garantindo que os prazos entre coleta e análise respeitem a validade e integridade de cada tipo de amostra.

Para tanto, foi necessária a leitura e compreensão de diversos documentos, como a ABNT NBR ISO/IEC 17025/2017, as Resoluções CONAMA 357/2005; SWMM 24a edição, métodos 3030; Método EPA 200.8: Determinação de elementos traços em águas e resíduos por espectrometria de massa de plasma indutivamente acoplada (U.S EPA), Método EPA 6020B (SW-846): Plasma indutivamente acoplado - Espectrometria de massa, entre outros.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Metodologia do Preparo das Amostras

Neste trabalho é discutido o Termo de Referência no que concerne as análises de metais (exceto mercúrio) totais em amostras de águas fluviais, sem filtração. Para tanto, foi solicitado o preparo das amostras conforme o método 3030E do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMWW) 24ª edição, por ser indicado para amostras com concentrações esperadas em nível traço.

A digestão com ácido nítrico de águas não filtradas para análise de metais totais, conforme preconizada pelo método, não promove a disponibilização dos metais presentes na matriz silicatada das partículas em suspensão na água, preservando, assim, a forma química originalmente disponível no ambiente. Esse procedimento garante a representatividade ambiental da amostra, permitindo uma avaliação precisa da fração na matriz aquosa. Para a análise de metais filtrados, procede-se em campo a filtração em filtro 0,45µm e não é necessário a abertura citada

4.2. Metodologia Analítica

Para a realização das análises foi utilizado o método EPA 200.8, Revisão 5.4 que é aprovado pela EPA para fins regulatórios no monitoramento de águas e estabelece procedimentos para a determinação de metais e metaloides em níveis de traço em matrizes aquosas, utilizando espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Nesse método, a amostra líquida é nebulizada e introduzida em um plasma de argônio, onde ocorre sua vaporização, atomização e ionização. Os íons gerados são então extraídos sob vácuo, separados segundo sua razão massa/carga por um analisador de massas e, posteriormente, detectados com alta sensibilidade.

4.3. Verificação dos Critérios Técnicos para Seleção de Laboratório Analítico

A seleção do laboratório deve obedecer rigorosamente às especificações descritas no documento técnico de referência. Além disso, é imprescindível que o laboratório seja acreditado pelo INMETRO, conforme os requisitos da norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, a fim de assegurar a confiabilidade dos resultados, bem como a conformidade dos procedimentos analíticos e de preparo de amostras com metodologias validadas.

Os laboratórios acreditados junto ao INMETRO possuem um Código de Registro de Laboratório (CRL), por meio do qual é possível acessar o documento denominado “Escopo da Acreditação”, disponível no site oficial da instituição. Esse escopo descreve detalhadamente os ensaios para os quais o laboratório é formalmente reconhecido, apresentando informações essenciais para a verificação de sua aptidão técnica, incluindo:

- Área de atividade: setor ao qual os ensaios pertencem (meio ambiente, alimentos, bebidas);
- Matriz: tipo de amostra sobre a qual os ensaios são realizados (água, solo, sedimento, entre outros);
- Analito: substância ou parâmetro a ser quantificado ou qualificado;
- Limite de Quantificação (LQ): menor concentração do analito que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis;
- Metodologias de referência: normas ou protocolos reconhecidos adotados pelo laboratório (por exemplo, EPA, AOAC, ABNT, Standard Methods).
- Além desses critérios, os laudos analíticos fornecidos pelo laboratório devem apresentar, de forma clara e rastreável:
- Indicação do método de análise utilizado para cada parâmetro analisado;
- Limites de quantificação praticados pelo laboratório e também obtidos na amostra para cada parâmetro;
- Resultados dos brancos do método e de eventuais surrogates (rastreamentos analíticos de controle);
- Incertezas de medição associadas a cada parâmetro quantificado.

Esses elementos devem ser rigorosamente avaliados para garantir que o laboratório selecionado seja tecnicamente habilitado a executar os ensaios requeridos. Essa verificação também permite a realização de uma análise crítica dos resultados analíticos, assegurando a qualidade dos dados produzidos ao longo do estudo.

4.4. Verificação de Viabilidade Logística

Para garantir a viabilidade logística do processo, é necessário considerar que amostras ambientais possuem prazos de validade específicos, os quais devem ser respeitados desde o momento da coleta até a análise laboratorial. Desta forma, antes do início do trabalho de campo, o laboratório selecionado deve ser capaz de organizar a remessa de todos os frascos apropriados para cada tipo de parâmetro a ser analisado, identificar univocamente a amostra. Juntamente com a frascaria, deve fornecer os preservantes químicos adequados, de acordo com as exigências das metodologias analíticas previamente definidas no plano amostral. Deve, também, definir previamente a logística de transporte para que as amostras sejam enviadas em condições adequadas de conservação, respeitando os limites máximos de tempo e temperatura (resfriados, congelados) estabelecidos para cada matriz e parâmetro, de forma a garantir a integridade físico-química da amostra. A tabela 1 resume esses parâmetros.

Tabela 1: Exemplo de tipo de frasco, preservante químico e prazo de validade das amostras ambientais conforme o analito de interesse.

Analito	Tipo de frasco	Preservante e/ou Conservação	Tempo de armazenamento
Metais totais	PEAD/ Falcon - 50mL	HNO ₃ pH< 2	6 meses
Metais dissolvidos	PEAD/ Falcon 50mL	Filtração/ HNO ₃ pH< 2	6 meses

5. CONCLUSÕES

O presente trabalho apresentou de forma resumida uma abordagem para elaboração de Termo de Referência para seleção de laboratórios analíticos para projetos de monitoramento ambiental, com foco na análise de metais em águas naturais. A metodologia descrita poderá servir para projetos que envolvam avaliação da qualidade ambiental.

A seleção de um laboratório confiável exige um estudo criterioso das legislações ambientais vigentes, das metodologias analíticas e de preparo de amostras aplicáveis, bem como dos critérios técnicos definidos pela norma ABNT NBR ISO/IEC 17025. Além disso, é essencial considerar aspectos logísticos, que garantam a integridade das amostras durante todo o processo

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à Fundação de Apoio ao Desenvolvimento da Computação Científica (FACC) pela bolsa concedida, ao CETEM por toda infraestrutura, à minha orientadora Zuleica Carmen Castilhos pela minha primeira oportunidade científica na jornada acadêmica e por todo aprendizado, a minha co-orientadora Lilian Maria Borges Domingos pela disponibilidade em me ajudar no trabalho, e por fim, a Thainá de Lima Farincho por ter me ajudado ao longo da pesquisa com toda compreensão e carinho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION – AWWA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION – WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 24th ed. Washington, DC: APHA, 2017. Método 3030: Sample Preparation.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, n. 53, p. 58-63, 18 mar. 2005.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. Method 200.8: **Determination of trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP-MS)**. Revision 5.4. Cincinnati, OH: Environmental Monitoring Systems Laboratory, 1994. (EPA/600/R-94/111)

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Method 6020B: Inductively coupled plasma – mass spectrometry**. In: SW-846: Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods. Washington, DC, 2014.

ESTÉREIS DE ROCHAS ORNAMENTAIS COMO POTENCIAIS REMINERALIZADORES DE SOLOS – PROTOCOLO AGRONÔMICO I E II

QUARRY WASTE FROM THE EXTRACTION OF ORNAMENTAL STONES AS A POTENTIAL SOIL REMINERALIZER - AGRONOMIC PROTOCOL I E II.

Isabella Andreza do Nascimento

Aluna de Graduação em Engenharia de Minas, 9º período, Instituto Federal de
Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo - IFES
Período PIBIC/CETEM: setembro de 2024 a agosto de 2025
Isabellaandrez14@gmail.com

Guilherme de Resende Camara

Orientador, Engenheiro Agrônomo, D.Sc.
gcamara@cetem.gov.br

Leonardo Luiz Lyrio da Silveira

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

RESUMO

A expressiva geração de estéreis e rejeitos pela indústria de rochas ornamentais no Brasil tem impulsionado a busca por soluções ambientalmente sustentáveis e alinhadas a economia circular, como o aproveitamento desses materiais na agricultura. O objetivo com este estudo foi avaliar o potencial agronômico de estéreis provenientes da mineração de um sienito (Andradas/MG) para uso como remineralizador de solos, conforme os critérios estabelecidos pela Instrução Normativa nº 05/2016 do Ministério da Agricultura e Pecuária (MAPA). A pesquisa está estruturada em três fases: (I) caracterização laboratorial do material, (II) testes de incubação e (III) ensaios em casa de vegetação. Até o momento, a Fase I foi concluída, demonstrando características físico-químicas promissoras. As Fases II e III estão em andamento. Espera-se que o material atenda aos requisitos mínimos e máximos dispostos na referida legislação, tanto com relação às especificações de natureza física, quanto químicas e quanto ao seu potencial agronômico, para que seja, então, passível de registro como remineralizador de solos agrícolas.

Palavras-chave: Agrominerais, pó de rocha, economia circular, sustentabilidade.

ABSTRACT

The significant generation of tailings and waste by the ornamental stone industry in Brazil has driven the search for environmentally sustainable solutions aligned with the circular economy, such as the use of these materials in agriculture. This study aimed to evaluate the agronomic potential of tailings from granite mining (Andradas/MG) for use as a soil remineralizer, according to the criteria established by Normative Instruction No. 05/2016 of the Ministry of Agriculture and Livestock (MAPA). The research is structured in three phases: (I) laboratory characterization of the material, (II) incubation tests and (III) greenhouse tests. To date, Phase I has been completed, showing promising physico-chemical characteristics. Phases II and III are underway. It is hoped that the material will meet the minimum and maximum requirements set out in the legislation, both in terms of physical and chemical specifications and its agronomic potential, so that it can then be registered as an agricultural soil remineralizer.

Keywords: Agrominerals, rock Powder, circular economy, sustainability.

1. INTRODUÇÃO

A extração de rochas ornamentais é uma atividade de grande relevância econômica no Brasil. Em 2024, as exportações nacionais de materiais rochosos naturais para ornamentação e revestimento alcançaram US\$ 1,26 bilhão e 2,05 milhões de toneladas, registrando um crescimento de 12,92% em valor e 12,56% em volume em relação a 2023 (ABIROCHAS, 2025).

Diante do elevado potencial produtivo do país e das significativas perdas ao longo da cadeia — que podem chegar a 83% da matéria-prima extraída (VIDAL; AZEVEDO; CASTRO, 2015) —, a geração de grandes volumes de estéreis e rejeitos representa um desafio ambiental relevante. Paralelamente, projeta-se um aumento anual de aproximadamente 6% na demanda global por alimentos, o que exige maior produtividade agrícola.

Nesse contexto, estudos voltados ao aproveitamento de resíduos de rochas ornamentais como remineralizadores de solos representam uma alternativa sustentável para a gestão desses materiais. Além de contribuir para a redução de impactos ambientais da cadeia produtiva, essa prática pode diminuir a dependência brasileira de fertilizantes importados, promovendo benefícios diretos à segurança alimentar mundial.

2. OBJETIVO

Com esta pesquisa objetivamos analisar o potencial de uso agronômico de estéreis gerados na extração de rocha ornamental oriunda de uma lavra localizada no município de Andradás, Minas Gerais, com vistas à sua utilização como remineralizador de solos, em conformidade com os critérios estabelecidos na Instrução Normativa nº 5, de 10 de março de 2016, do Ministério da Agricultura e Pecuária – Mapa (BRASIL, 2016).

3. METODOLOGIA

A avaliação do potencial agronômico do uso de estéreis de rochas ornamentais como potenciais remineralizadores de solo foi conduzida conforme as diretrizes da IN nº 5/2016 do Mapa, bem como o "Protocolo para avaliação da eficiência agronômica de remineralizadores de solo - primeira versão" da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa). O estudo foi estruturado em três fases principais: Fase I (Etapa Laboratorial), Fase II (Protocolo Agronômico I - Incubação) e Fase III (Protocolo Agronômico II - Casa de Vegetação).

3.1. Potencial Remineralizador

O material em estudo consistiu em um estéril proveniente da extração de rocha ornamental oriunda de uma lavra localizada no município de Andradás, Minas Gerais, cuja descrição petrográfica encontra-se no tópico de resultados e discussão. O material foi previamente cominuído pela empresa contratante e teve sua granulometria verificada como "filler", em conformidade com a IN nº 05/2016 do Mapa.

3.2. Fase I: Etapa Laboratorial (Caracterização do Potencial Remineralizador)

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

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

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

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

A determinação da composição mineralógica das amostras foi realizada via Difração de Raios X (DRX), utilizando um Difractômetro Modelo D8 Advance Eco da Bruker-AXS. A interpretação qualitativa de espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados relacional PDF 4+ (ICDD, 2020) em software Bruker Diffrac.EVA. Objetivando quantificar o teor de sílica livre (dióxido de silício – SiO₂) nas amostras submetidas à análise por DRX, foi aplicado o método de Rietveld (RIETVELD, 1969).

O teste de solubilização dos metais Arsênio (As), Cádmio (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).

3.3. Fase II: Protocolo Agrônomico I (Teste de Incubação)

Para a execução do proposto, estão sendo testadas 5 diferentes dosagens do potencial remineralizador (zero, 5.00, 10.00, 20.00 e 40.00 toneladas por hectare, respectivamente, aqui denominadas de D0, D1, D2, D3 e D4), com análises realizadas em seis épocas de avaliação (0, 30, 60, 90, 120 e 150 dias após a aplicação), em 3 repetições, totalizando cinco tratamentos e 90 unidades amostrais. Cada unidade amostral é composta por um recipiente plástico contendo 300g de solo (Areia Normal Brasileira nº 50 (0,6 mm e 0,3 mm; ABNT NBR 7214: 2015), mantido com 60% da capacidade de campo em relação à umidade. Pequenas aberturas nos recipientes plásticos foram feitas para a troca de gases com o ambiente.

A cada 30 dias (épocas de avaliação), são realizadas análises de rotina do solo (Ca, Mg, Al trocáveis, P, K disponíveis, acidez total, pH, saturação por bases, saturação por Al, soma de bases trocáveis e capacidade de troca catiônica a pH 7,0), análise de micronutrientes (Fe, Cu, Zn e Mn) e análise de fósforo remanescente (Prem). As análises de solo são 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, será possível compreender a reatividade do material, ou seja, se o potencial remineralizador possui a capacidade de liberação de nutrientes ao sistema solo-planta e (ou) se altera, positivamente, variáveis de importância do solo.

3.4. Fase III: Protocolo Agrônomico II (Ensaio em Casa de Vegetação)

Os ensaios em casa de vegetação (Protocolo Agrônomico II) estão sendo realizados no Centro de Tecnologia Mineral - Núcleo Regional do Espírito Santo, Cachoeiro de Itapemirim, Espírito Santo, Brasil. O estudo está sendo conduzido de forma individualizada para as culturas do girassol (*Helianthus annuus*) e do rabanete (*Raphanus sativus*), cultivadas em dois solos argilosos distintos e característicos da região de origem do potencial remineralizador. Estão sendo realizados oito diferentes ensaios agrônomicos, abrangendo dois ciclos de cultivo para cada cultura.

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)), testados na granulometria ‘filler’. Um tratamento adicional foi testado (D6), referente a adubação convencional realizada para a cultura, totalizando 6 tratamentos, em 4 repetições.

Com o objetivo de isolar e analisar o potencial agrônomico da rocha como fonte de nutrientes e sua capacidade de correção da acidez do solo, nenhuma outra fonte de fertilização ou corretivo

de acidez foi adicionada aos tratamentos baseados no remineralizador. Para avaliar o efeito residual, os tratamentos com o potencial remineralizador não foram reaplicados durante o segundo ciclo de cultivo das culturas.

Cada tratamento consistiu em um vaso plástico contendo 20 kg de solo, peneirado e homogeneizado. A umidade do solo está sendo mantida em 80% da capacidade de campo. As práticas agrícolas adotadas durante a condução dos ensaios seguem as recomendações para as respectivas culturas. Cada ensaio tem duração de 50 dias após o transplântio (DAT) para a cultura do girassol, e de 40 DAT para a cultura do rabanete. Aos zero, 25 e 50/40 DAT, são analisadas a altura e o número de folhas para a cultura do rabanete e a altura, número de folhas, diâmetro do caule e presença ou não da inflorescência da cultura do girassol. Ao final do experimento, será determinada a massa fresca da parte aérea (MFPA), obtida logo após o corte, e a massa seca da parte aérea (MSPA) das plantas, obtida após acondicionamento e secagem em estufa de circulação de ar a $60 \pm 3^\circ\text{C}$ por 48h, com posterior pesagem em balança de precisão. A Produção de rabanete, assim como a presença ou não da inflorescência do girassol, também estão sendo analisados.

3.5. Análise Estatística

Os resultados obtidos nas Fases II e III serão submetidos à análise de variância (Anova). Quando os resultados forem significativos, será realizado o teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade de erro, com o auxílio do software R, versão 4.1.2 (R CORE TEAM, 2021).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Fase I: Etapa Laboratorial (Caracterização do Potencial Remineralizador)

O potencial remineralizador (PR) em estudo trata-se de uma rocha ígnea intrusiva, com composição mineralógica dominada por Microclina (22,66%), Ortoclásio (18,31%), Augita (17,47%), Oligoclásio (15,26%), Albite (9,38%), Muscovita (5,85%), Actinolita (2,57%), Fluorapatita (2,50%) e Quartzo (1,96%), além de minerais acessórios, sendo caracterizado como um Sienito. Sua cor característica, um marrom escuro a preto com veios dourados, brancos e ocasionalmente vermelhos, é atribuída à presença desses minerais e suas variações.

Para realização da Análise Granulométrica por Peneiramento foram utilizados 500,42g do material em estudo. Deste volume, 100% das partículas foram passantes na peneira ABNT 4, 100% passantes na peneira ABNT 7, 100% passantes na peneira ABNT 10, 100,00% passantes na peneira ABNT 20 e 100,00% passantes na peneira ABNT 50. Estes resultados nos permitem confirmar que o material está de acordo com a faixa granulometria denominada “Filler”, prevista na IN 05/2016.

A composição química obtida por FRX apresentou como principais elementos: SiO_2 (57,90%), Al_2O_3 (12,12%), CaO (5,92%), K_2O (8,04%), Fe_2O_3 (5,94%), MgO (2,97%), Na_2O (2,45%), TiO_2 (0,97%), SO_3 (0,15%), P_2O_5 (1,86%), BaO (1,08%), SrO (0,52%), MnO (0,08%) e outros (0,01%), com soma de bases equivalente a 16,93%. De acordo com o exposto, nota-se que o material em estudo é composto majoritariamente por Sílica (SiO_2), 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: microclina (22,61%), ortoclásio (18,31%), augita (17,47%), oligoclásio (15,26%), albite (9,38%), muscovita (5,85%), actinolita (2,57%), fluorapatita (2,50%), quartzo (1,96%), titanita (1,74%), cancrinita (1,28%), nefelina (0,55%), sodalita (0,21%), dolomita (0,18%) e caulinita (0,12%). Os resultados obtidos na difração corroboram com os resultados obtidos na análise petrográfica. Quanto ao teor de SiO_2 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 7,98. A composição química obtida através do teste de solubilização do apresentou como resultado os seguintes elementos: SO₄ (9,37 mg/L), Na (2,43 mg/L), Cl (< 1,00 mg/L), Ba (1,40 mg/L), Zn (< 0,005 mg/L), Fe (0,46 mg/L), Cr (< 0,002 mg/L), Se (< 0,02 mg/L), Mn (0,03 mg/L), Al (0,72 mg/L), As (< 0,02 mg/L), Cu (< 0,02 mg/L), Hg (< 0,02mg/L), Pb (< 0,02 mg/L), Ag (< 0,006 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 Nº 05, de 10 de março de 2016 (Brasil, 2016).

4.2. Fases II e III: Protocolo Agronômico I e Protocolo Agronômico II

No momento, estas fases da pesquisa encontram-se em andamento. Devido a atrasos operacionais, as análises referentes ao teste de incubação e aos ensaios em casa de vegetação ainda não foram concluídas, razão pela qual os dados correspondentes não são apresentados neste artigo. Entretanto, destaca-se que, para a Fase III, tanto para a cultura do girassol quanto para a do rabanete, o segundo ciclo produtivo está em desenvolvimento, com todas as avaliações previstas até esta fase vegetativa (altura, número de folhas, diâmetro, presença de inflorescência, produção e a massa fresca e seca da parte aérea), descritas na metodologia, já realizadas.

Com base em uma análise preliminar e observacional dos resultados já obtidos, observa-se um indicativo de que o sienito em estudo apresenta potencial agronômico relevante para uso como remineralizador de solos, em consonância com os critérios estabelecidos pela Instrução Normativa nº 05/2016 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa).

5. CONCLUSÕES

Embora a pesquisa ainda esteja em fase de execução, os resultados preliminares obtidos indicam que os estéreis de rochas ornamentais apresentam potencial agronômico para uso como remineralizadores de solo, em conformidade com os critérios estabelecidos legislação. Os dados parciais sugerem efeitos positivos na melhoria das propriedades do solo e no desenvolvimento das culturas, especialmente em estágios mais avançados e sob maiores dosagens. Esses indícios reforçam a viabilidade do aproveitamento agrícola desses resíduos, contribuindo para práticas mais sustentáveis, a valorização de recursos minerais nacionais e a promoção da economia circular. Resultados conclusivos serão apresentados após a finalização das próximas etapas experimentais.

6. AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, a empresa Dapaz Natural Stones 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. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos. Secretaria de Defesa Agropecuária. Brasília: MAPA, 2017. 240p.

TEAM, R.C. 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*, v. 2, p.65-71, 1969.

VIDAL, F.W.H.; AZEVEDO, H.C.A.; CASTRO, N.F. (Eds.). *Tecnologia de rochas ornamentais: pesquisa, lavra e beneficiamento*. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013. 700 p.

ABIROCHAS. *Exportações 2024 – Informe 01/2025*, 1a ed. Brasília, DF: Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais, 2025.

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS NA FABRICAÇÃO DE VIDROS: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA COM ENFOQUE SUSTENTÁVEL

USE OF ORNAMENTAL STONE WASTE IN GLASS MANUFACTURING: A BIBLIOGRAPHIC REVIEW WITH A SUSTAINABLE FOCUS

Janaína Davel dos Anjos

Aluna de Graduação da Engenharia de Minas 9º período
Instituto Federal do Espírito Santo - IFES
Período PIBITI/CETEM: março de 2025 a agosto de 2025
janainadavel355@gmail.com

Mariane Costalonga de Aguiar

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

Monica Castoldi Borlini Gadioli

Coorientadora, Engenheira Química, D.Sc.
monicaborlini28@hotmail.com

RESUMO

A produção de vidros a partir de resíduos de rochas ornamentais tem se mostrado uma alternativa promissora para a valorização de rejeitos gerados ao longo da cadeia produtiva do setor, contribuindo para a sustentabilidade ambiental e o desenvolvimento de novos materiais. Diversos estudos vêm sendo conduzidos com o objetivo de avaliar a viabilidade técnica desses resíduos como fonte de óxidos para formulações vítreas, aproveitando sua composição química rica em sílica, alumina e outros elementos responsáveis pela coloração do vidro de acordo com o tipo de vidro desejado. O objetivo com este trabalho foi realizar uma revisão bibliográfica sobre a utilização de resíduos de rochas ornamentais na fabricação de vidros, com o intuito de fornecer embasamento teórico para o desenvolvimento de novas formulações vítreas a serem produzidas. Este levantamento visa fornecer base teórica para projetos que buscam otimizar a formulação de vidros sustentáveis, contribuindo com o avanço do conhecimento na área e para o desenvolvimento de soluções tecnológicas ambientalmente responsáveis.

Palavras chave: Rochas ornamentais, resíduos, vidros.

ABSTRACT

Glass production from ornamental stone waste has proven to be a promising alternative for reusing waste generated throughout the industry's production chain, contributing to environmental sustainability and the development of new materials. Several studies have been conducted to assess the technical feasibility of this waste as a source of oxides for glass formulations, leveraging its chemical composition, rich in silica, alumina, and other elements responsible for coloring the glass according to the desired glass type. The objective of this study was to conduct a literature review on the use of ornamental stone waste in glass manufacturing, aiming to provide a theoretical basis for the development of new glass formulations. This survey aims to provide a theoretical basis for projects seeking to optimize the formulation of sustainable glass, contributing to the advancement of knowledge in the field and the development of environmentally responsible technological solutions.

Keywords: Ornamental stones, waste, glass.

1. INTRODUÇÃO

As exportações brasileiras de rochas naturais destinadas à ornamentação e revestimento totalizaram US\$ 1,26 bilhão e 2,05 milhões de toneladas em 2024, representando um crescimento de 12,92% em valor e 12,56% respectivamente, em volume em relação ao ano de 2023. O Espírito Santo é um dos principais estados de exportações e atividades de beneficiamento de rochas ornamentais. Em 2024, o Espírito Santo respondeu por um faturamento de US\$ 1.032,6 milhões, equivalente a 82,2% das exportações nacionais do setor (ABIROCHAS, 2025).

Em paralelo ao elevado volume de produção de rochas ornamentais, a indústria desse setor gera anualmente milhões de toneladas de resíduos. As diferentes fases do processo produtivo resultam em perdas expressivas de material, destacando-se o desdobramento de blocos em chapas, etapa em que aproximadamente 40% do volume original é convertido em resíduo sob a forma de lama de serragem. Esse índice não considera os resíduos gerados diretamente nas jazidas, durante a lavra e o desmonte das bancadas rochosas (VIDAL; AZEVEDO; CASTRO, 2014).

Diferentes estudos têm buscado alternativas técnicas para utilizar os resíduos gerados no beneficiamento de rochas ornamentais como insumo na fabricação de diferentes produtos como a produção de vidros. Nesse contexto, a incorporação desses resíduos em novas formulações contribui para a redução dos impactos ambientais, promove o uso mais eficiente de recursos naturais não renováveis e, simultaneamente, impulsiona o desenvolvimento econômico dos setores relacionados (LIMA et al., 2022).

2. OBJETIVO

O objetivo com este trabalho foi realizar uma revisão bibliográfica sobre a utilização de resíduos de rochas ornamentais na fabricação de vidros, com o intuito de fornecer embasamento teórico para o desenvolvimento de novas formulações vítreas a serem produzidas.

3. METODOLOGIA

Este trabalho consiste em uma revisão bibliográfica, para identificar, reunir e analisar publicações científicas que tratam do aproveitamento de resíduos de rochas ornamentais na produção de vidros.

Foram considerados estudos publicados nos últimos anos, com foco em abordagens que promovam o aproveitamento de resíduos como matéria-prima na formulação de composições vítreas. Além da identificação dos materiais utilizados, também foram analisadas as metodologias aplicadas, os parâmetros de processamento e os principais resultados alcançados. A revisão visa, ainda, apresentar os avanços tecnológicos e as limitações existentes, contribuindo para o aperfeiçoamento da técnica de fabricação de vidros a partir desses resíduos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Levantamento Bibliográfico

4.1.1 Vidros

Segundo a Cebrace (2025) o vidro é amplamente utilizado na indústria e considerado insubstituível em muitas aplicações, sendo destaque em pesquisas tecnológicas voltadas ao bem-estar humano.

Desde a Idade Média até a Renascença, o vidro passou por um notável crescimento e diversificação em sua produção, tornando-se amplamente utilizado em instrumentos e recipientes de laboratórios alquímicos e químicos. A partir daí, estabeleceu-se uma forte ligação

entre o vidro e o avanço científico, especialmente na área da Química. No Brasil, o desenvolvimento vidreiro continuou com uma trajetória marcada pela interação entre ciência, inovação, indústria e comércio. Atualmente, o vidro apresenta uma grande variedade de tipos, cujas composições são definidas conforme as propriedades físico-químicas necessárias para cada aplicação (SILVA, 2023).

4.1.2 Classificação dos tipos de vidro

Sodo-cálcicos

Para tornar os vidros de silicatos alcalinos menos solúveis sem dificultar sua fusão, substituem-se os fundentes alcalinos por estabilizantes, como óxido de cálcio e magnésio. Esses vidros, chamados sodo-cálcicos, são os mais antigos e ainda os mais comuns – usados desde o Egito Antigo até hoje em garrafas, potes, janelas e lâmpadas (AKERMAN, 2000).

Chumbo

O óxido de chumbo atua como modificador de rede e, em determinadas composições, também como formador de rede. Vidros contendo chumbo e álcalis apresentam ampla faixa de trabalho e elevado índice de refração, resultando em um brilho intenso. Essas características os tornam especialmente adequados para a fabricação de peças finas e decorativas, tradicionalmente denominadas “cristal”, apesar de sua estrutura amorfa (AKERMAN, 2000).

Borossilicatos

O óxido de boro forma vidro ao resfriar acima de 460°C, criando uma rede de triângulos B_2O_3 em vez da estrutura 3D da sílica. Em vidros com baixo teor alcalino, ele age como fluxo sem aumentar muito a expansão térmica. Por isso, os vidros borossilicatos resistem a choques térmicos e produtos químicos, sendo usados em utensílios para forno e material laboratorial (AKERMAN, 2000).

Alumino-borossilicato

A alumina atua como formador de rede em vidros silicatos, adotando coordenação tetraédrica. Sua carga trivalente (Al^{3+}) neutraliza oxigênios não-pontes, aumentando a coesão da rede e a viscosidade a altas temperaturas. Os vidros alumino-silicatos superam sodo-cálcicos e borossilicatos em estabilidade térmica, sendo usados em ambientes extremos (combustão, fibras) e onde se exige resistência química ou propriedades vitrocerâmicas (AKERMAN, 2000).

Silicatos alcalinos

Óxidos alcalinos, geralmente adicionados como carbonatos, atuam como fluxos e modificadores de rede, reduzindo a viscosidade da sílica fundida por meio da geração de oxigênios não-compartilhados. Reagem com a sílica acima de 550 °C, formando um líquido que origina o vidro ao resfriar. Em excesso, os álcalis reduzem a resistência química, tornando o vidro solúvel, base para silicatos usados em adesivos e produtos de limpeza (AKERMAN, 2025).

Sílica vítrea

A sílica vítrea é obtida por aquecimento de cristais de sílica a temperaturas superiores a 1300 °C, embora o processo de fusão seja lento. Este material se destaca pelo seu baixo coeficiente de expansão térmica, o que o torna ideal para aplicações que exigem alta resistência a choques térmicos e estabilidade dimensional, como janelas espaciais. Quando produzida com alta pureza por meio de deposição química em fase vapor, a sílica vítrea é essencial para a fabricação de fibras ópticas (AKERMAN, 2025).

4.1.3 Estudos relevantes

A Tabela 1 apresenta estudos que utilizaram resíduos de rochas ornamentais na fabricação de vidro, organizados por autor e ano de publicação.

Tabela 1: Trabalhos de fabricação de vidro com de resíduos de rochas ornamentais.

Autores	Gevu et al. (2024)	Babisk et al. (2023)	Oliveira et al. (2023)	Marçal et al. (2012)	Marçal (2011)	Babisk (2009)
Tipo de resíduo	Granito	Quartzito e Granito	Quartzito e granito	Mármore e granito	Granito	Granito e mármore
Tipo de vidro	Sodo-cálcico	Chumbo	Chumbo	Borossilicato	Borossilicato	Sodo-cálcico

A partir da revisão dos estudos publicados nos últimos anos, foi possível identificar diferentes abordagens voltadas ao aproveitamento de resíduos de rochas ornamentais como matéria-prima alternativa na formulação de composições vítreas. Os trabalhos analisados demonstram que a escolha do tipo de resíduo influencia diretamente nas características finais do vidro produzido, uma vez que a composição química e mineralógica dos materiais afeta parâmetros como ponto de fusão, viscosidade, coloração e estabilidade da fase vítrea.

As metodologias aplicadas nos estudos variam quanto ao tipo de resíduo utilizado (granito, mármore, quartzito), aos métodos de preparação da composição vítrea (fusão em cadinho, moagem prévia, adição de fundentes) e às condições de processamento térmico (temperatura e tempo de fusão). Os parâmetros de processamento, como a temperatura de fusão (geralmente entre 1300 °C e 1500 °C) e taxa de resfriamento, mostraram-se decisivos para a obtenção de vidros com boa homogeneidade e propriedades físico-químicas adequadas.

Os principais resultados alcançados nos estudos indicam que os resíduos de rochas ornamentais apresentam grande potencial como substitutos parciais ou totais de matérias-primas convencionais (como areia, calcário e feldspato), podendo ser empregados na produção de diferentes tipos de vidro, desde sodo-cálcico até borossilicato, chumbo e fibras vítreas. No entanto, também foram observadas limitações, como a necessidade de ajustes na formulação para controle de cor e transparência, além de desafios relacionados à variação composicional dos resíduos.

Dessa forma, os avanços tecnológicos identificados na literatura reforçam a viabilidade do uso desses resíduos na indústria vidreira, ao mesmo tempo em que apontam a necessidade de estudos mais aprofundados sobre a padronização das composições e o desempenho técnico dos materiais produzidos, contribuindo para o aperfeiçoamento da técnica e para o desenvolvimento de produtos mais sustentáveis.

5. CONCLUSÕES

Considerando o potencial de aproveitamento dos resíduos de rochas ornamentais na fabricação de vidros, torna-se evidente a necessidade de aprofundar os estudos com embasamento científico acerca da influência das características mineralógicas e químicas desses materiais no desempenho das composições vítreas. Cada tipo de resíduo apresenta comportamento distinto durante o processamento térmico, o que pode impactar diretamente na formação da fase vítrea, na estabilidade química, na sua coloração e nas propriedades finais do material.

Além dos aspectos técnicos, destaca-se a relevância ambiental dessa abordagem, que promove a valorização de resíduos industriais, contribui para a redução do volume de rejeitos dispostos em aterros e diminui a extração de matérias-primas naturais utilizadas tradicionalmente na indústria vidreira. A incorporação desses resíduos em formulações vítreas está alinhada aos princípios da economia circular e do desenvolvimento sustentável, sendo uma estratégia promissora para minimizar os impactos ambientais da cadeia produtiva de rochas ornamentais e agregar valor à materiais até então considerados descartáveis.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (processo nº105054/2025-9) pela concessão da bolsa de iniciação científica e às minhas orientadoras, Mariane Costalonga de Aguiar e Monica Castoldi Borlini Gadioli, pelo apoio e orientação ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. Balanço do setor brasileiro de rochas ornamentais e de revestimento em 2024. disponível em: < https://abirochas.com.br/wp-content/uploads/2025/03/informe-01_2025-exportacoes-2024-1.pdf > Acesso em: 27 jun. 2025.

AKERNAN, M. Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro. Centro técnico de elaboração do vidro, 2000.

AKERMAN, M. Classificações dos tipos de vidros, 2025. Disponível em: <<https://vidrado.com/noticias/artigos/tipos-de-vidros-e-suas-classificacoes/#:~:text=I,para%20produ%C3%A7%C3%A3o%20de%20fibras%20%C3%B3ti as.>> Acesso em 28 jul. 2025.

ALVES, O.L.; GIMENEZ, I.F.; MAZALI, I.O. Vidros. Química Nova na Escola, São Paulo, Brasil, v. maio, n.Ed. Esp., p. 13-24, 2001.

BABISK, M.P.; GAVA, V.B.; SAMPAIO, J.A.; TABELINI, D.B.; GADIOLI, M.C.B.; VIEIRA, C.M.F. Desenvolvimento de vidros ao chumbo contendo resíduos de rochas ornamentais. Revista observatorio de la economia latinoamericana curitiba, v.21, n.12, p. 25100-25113. 2023.

BABISK, M.P.; LOURO, L.H.L.; ROCHA, J.C. Desenvolvimento de vidros sodo-cálcicos a partir de resíduos de rochas ornamentais. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia; Instituto Nacional de Tecnologia, 2009.

CEBRACE, A história do vidro, 2025. Disponível em: < <https://www.cebrace.com.br/area-tecnica/enciclopedia-do-vidro/a-historia-do-vidro/> > Acesso em: 26 de jul. de 2025.

OLIVEIRA, D.B. C; BABISK, M.P.; de AGUIAR, M.C.; GADIOLI, M.C.B.; FELIPE, E.F. Development of Lead Crystal Glasses Using Ornamental Stone Waste. RGSA (ANPAD), v. 18, P. E04423, 2023.

GEVU, G.; BABISK, M.P.; GADIOLI, M.C.B.; SAMPAIO, J.A.; SOFFNER, M.E. Granite waste as a source of network former for soda-lime glass production: Evaluation of their potential use in proportions higher than 70%. materials letters, v. 377, p. 137420, 2024.

LIMA, R.M.; GADIOLI, M.C.B.; AGUIAR, M.C.; PEDRUZZI, A.D. Planejamento de experimentos aplicado no aproveitamento de resíduos de rochas ornamentais. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2022. (Série Rochas e Minerais Industriais, 32).

MARÇAL, R.L.S B. Fabricação de vidros especiais a partir de resíduos de corte e polimento da indústria de rochas ornamentais. 2011. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.

MARÇAL, R.; SILVA, M.H.P.S.; LIMA, E.S.; LOURO, L.H.L. Production of Borosilicate Glasses from Residues of Ornamental Rocks. Materials Science Forum, v. 727-728, p. 629-634, 2012. Disponível em: < <https://www.scientific.net/MSF.727-728.629> > Acesso em: 28 jul. 2025.

SILVA, W.T.; FILGUEIRAS C.A.L. O vidro e sua importância na vida e na química. Química. Nova, Belo Horizonte- MG, vol. 46, nº. 5, 491-501, 2023.

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

DIAGNÓSTICO DA DEGRADAÇÃO DO CALCÁRIO LIOZ NOS CAPITEIS JESUITICOS DO MORRO DO CASTELO

LIOZ LIMESTONE DECAY DIAGNOSIS ON THE CASTELO HILL'S JESUITIC CAPITELS

Julia Amado Brandão

Aluna de Graduação em Conservação e Restauro, 5º período
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBITI/CETEM: outubro de 2024 a agosto de 2025
julia.amado22@outlook.com

Nuria Fernández Castro

Orientadora, Enga. de Minas, D.Sc.
ncastro@cetem.gov.br

Marcelle Lemos Amorim de Cerqueda

Coorientadora, Geóloga,
cerquedapci2@gmail.com

RESUMO

A coleção de capitéis da inacabada igreja dos jesuítas no Morro do Castelo (1744), em Calcário Lioz, exposta no Museu da Geodiversidade (MGEO), constitui um relevante patrimônio histórico, artístico e científico, cuja preservação é necessária para a manutenção da memória cultural brasileira. O objetivo deste trabalho foi avaliar a evolução dos processos de degradação dos capiteis desde o diagnóstico realizado em 2015, visando subsidiar estratégias conservativas eficazes. Foi realizado o mapeamento de danos de cada capitel, analisadas águas de lavagem e resíduos sólidos por espectrometria ICP-Plasma, difração de raios-X (DRX), e fluorescência de raios-X, e medidas, in loco, a absorção de água (Tubo de Karsten e Esponja de contato), a dureza Leeb e a velocidade de pulsos ultrassônicos (VPU). Foram mapeados 24 padrões distintos de degradação, sendo recorrentes as fissuras, fraturas e perdas de material. A absorção de água variou significativamente conforme a presença de estilólitos e fissuras, com valores entre 2,07 e 7,70 kg/m² (Karsten) e 2,36 a 11,28 mg/cm².min (esponja). A dureza média foi de 434 ± 121 HLD, inferior ao valor de referência para o Lioz são (629 HLD), mas compatível com os dados de 2015. A VPU revelou que, apesar das fraturas superficiais, o núcleo das peças permanece estruturalmente íntegro. O trabalho está em andamento, mas pode se concluir, preliminarmente, que, embora o Calcário Lioz apresente coesão interna satisfatória, as manifestações superficiais de degradação demandam monitoramento para ações conservativas específicas. O estudo reforça a relevância da conservação preventiva de bens patrimoniais expostos ao ambiente, especialmente aqueles de elevado valor histórico e científico.

Palavras chave: Pedra do patrimônio, conservação, ensaios não-destrutivos.

ABSTRACT

The collection of capitals from the unfinished Jesuit church in Morro do Castelo (1744), carved from Lioz Limestone, and exhibited at the Museum of Geodiversity (MGEO), constitutes a significant historical, artistic, and scientific heritage, whose preservation is essential for maintaining Brazilian cultural memory. This study evaluated the evolution of the Lioz degradation processes since the diagnosis carried out in 2015, in order to support effective conservation strategies. The damage mapping of each capital was carried out. Washing water and solid residues were analysed using ICP-Plasma spectrometry, X-ray diffraction, and X-ray fluorescence. Water absorption (Karsten tube and contact sponge), Leeb hardness, and ultrasonic pulse velocity (UPV) were measured in situ. Twenty-four distinct decay patterns were mapped, including recurrent cracks, fractures and material losses. Water absorption varied

significantly according to the presence of styloliths and fissures, with values ranging from 2.07 to 7.70 kg/m² (Karsten) and 2.36 to 11.28 mg/cm².min (sponge). The average hardness was 434 ± 121 HLD, which is lower than the reference value for sound Lioz but consistent with the 2015 data. The UPV revealed that, despite the superficial fractures, the core of the pieces remains structurally intact. The results obtained so far in this ongoing research allow us to conclude, preliminarily, that although Lioz Limestone exhibits satisfactory internal cohesion, the superficial manifestations of degradation necessitate monitoring for targeted conservation measures. The study reinforces the importance of preventive conservation for heritage assets exposed to environmental factors, particularly those of high historical and scientific value.

Keywords: Heritage stone, conservation, non-destructive testing.

1. INTRODUÇÃO

A conservação de bens patrimoniais é fundamental para a manutenção da memória cultural e histórica de uma sociedade. Há aproximadamente uma década, o Museu da Geodiversidade – MGEO, vinculado ao Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), realizou um estudo para avaliar o estado de conservação de oito capitéis de uma coleção cedida em comodato pelo Museu D. João VI. A coleção de peças de cantaria, em Calcário Lioz, é proveniente da que seria a nova igreja dos jesuítas no Morro do Castelo, cuja construção iniciou em 1744, mas nunca foi concluída (LUNARDI et al., 2016). A Companhia de Jesus desempenhou papel fundamental na formação histórica, cultural, artística e social do Brasil (HOLANDA, 1995). No Rio de Janeiro, fundado em 1565, os jesuítas estabeleceram-se no Morro do Castelo, onde construíram o Colégio e a Igreja de São Sebastião, que cerca de 40 anos depois foi substituída pela Igreja de Santo Inácio. O Morro do Castelo, devido à sua posição privilegiada — elevado e central —, funcionava como um ponto estratégico para a defesa da cidade e também como um centro político e religioso. A arquitetura jesuítica no Morro do Castelo seguia um programa funcional rigoroso, dividido em três partes: a igreja; as salas para ensino e oficinas; e os espaços residenciais e dependências auxiliares. Essa simplicidade funcional aliava-se a um simbolismo religioso potente, que se manifestava nas proporções, disposição espacial e elementos decorativos da construção. Em 1744, os jesuítas iniciaram a construção de uma nova igreja no Morro do Castelo, obra de grande ambição que se destacava pelas fundações profundas e pelos sofisticados detalhes arquitetônicos revelando um elevado nível técnico e estético. No entanto, a expulsão da ordem em 1759 interrompeu a obra, que permaneceu inacabada e abandonada por décadas até ser reaproveitada em 1846 para abrigar o Observatório Astronômico Imperial. Este iniciou suas atividades científicas em 1870, momento importante para a ciência brasileira, realizando as primeiras pesquisas sistemáticas em astronomia, meteorologia e magnetismo terrestre no país. Em 1922, no contexto de amplas reformas urbanísticas, o Morro do Castelo foi completamente demolido, resultando na perda de grande parte do patrimônio colonial ali existente. O Observatório Astronômico foi transferido para o bairro de São Cristóvão, mas fragmentos arquitetônicos como portais em pedra Lioz, esculturas em madeira e capitéis foram preservados e hoje encontram-se em museus e instituições educacionais, garantindo a memória material da presença jesuítica na cidade (SILVA, 2013).

A coleção exposta ao ar livre, em um pátio do MGEO (Figura 1), consiste em oito capiteis do estilo compósito, que combina elementos das ordens jônica e coríntia da arquitetura clássica, uma peça de capitel com as volutas e duas bases de pilastra.



Figura 1: Vistas parciais dos capitéis expostos no MGEO.

A preservação desses elementos artísticos é fundamental para a manutenção da historicidade e para o entendimento da importância cultural da obra jesuítica. Além disso, o material utilizado — o Calcário Lioz, é uma rocha portuguesa com grande conteúdo fossilífero mas durável e com amplo uso no patrimônio cultural de Portugal e de países do antigo Império colonial português, como o Brasil e, por isso, reconhecida como Pedra do Patrimônio mundial pela União Internacional das Ciências Geológicas — IUGS (MOZER et al., 2022), o que confere às peças importante valor científico.

2. OBJETIVO

Avaliar a evolução dos processos de degradação do Calcário Lioz da coleção de capitéis jesuíticos expostos no MGEO, por meio da comparação com o diagnóstico realizado em 2015, a fim de fornecer subsídios técnicos para o desenvolvimento de estratégias conservativas eficazes.

3. METODOLOGIA

A metodologia adotada neste estudo baseia-se no arcabouço teórico de Barbara Appelbaum (2010), que estabelece quatro eixos para a análise e conservação de objetos patrimoniais: (1) observação direta e caracterização física; (2) estudo dos processos produtivos, propriedades dos materiais e mecanismos de deterioração; (3) investigação histórica do objeto e análise documental; e (4) consulta a referências bibliográficas e contextos culturais correlatos. Inicialmente, foram realizadas visitas técnicas para documentação fotográfica e mapeamento das alterações visuais das peças, associadas a um levantamento bibliográfico e documental sobre a coleção, com ênfase no estudo prévio. Para iniciar o processo de documentação, foi elaborada uma ficha de campo com base no Glossário Ilustrado das Formas de Deterioração da Pedra (ICOMOS, 2008) que serviu para registrar o mapeamento de danos de cada capitel.

Foi realizada coleta dos resíduos da lavagem superficial, com água destilada e escova de cerdas macias, em todos os capiteis e, especificamente, em áreas que apresentavam depósitos ou crostas, com o fim de determinar a presença de compostos exôgenos à rocha. A água coletada foi analisada por ICP-Plasma e o resíduo sólido, após filtragem, por difração de raios-X — DRX, na Coordenação de Análises Minerais — COAMI do CETEM. Pequenas lascas desprendidas dos capiteis, que se encontravam no piso do pátio, foram coletadas e analisadas por DRX e Fluorescência de raios-X também na COAMI do CETEM.

A capacidade de absorção de água do Lioz das peças foi mensurada por dois métodos comumente utilizados em pedras do patrimônio in loco: o Tubo de Karsten, em que um tubo de vidro graduado, com formato de cachimbo, é afixado na superfície da rocha com material inerte e selante, após o qual é preenchido com 4 ml de água destilada e medida a água absorvida em função do tempo, pela leitura na graduação do tubo; e Esponja de contato, no qual uma esponja de fibra natural em uma caixa rígida é carregada com água destilada e colocada em contato com a superfície da rocha, obtendo-se a quantidade de água absorvida após um tempo pré-determinado em testes prévios, que, no caso, foi de 60 segundos, pela pesagem antes e depois

em balança digital de precisão de 0,001g. Foram realizadas 6 medições em três peças com o primeiro e 66 medições em 3 das peças com o segundo.

Foi medida também a Dureza superficial Leeb, com aparelho Equotip 3 da marca Proceq e sonda D (impacto de 11,5 N.mm), em todas as faces das 11 peças, calculando-se o valor médio da face para 40 impactos nas menores e 60 nas maiores, conforme análise estatística dos dados obtidos em um teste preliminar com 400 medições. Também foi testada a sonda C (3 N.mm) e, após avaliação da superfície com lupa de 50 aumentos, verificou-se que nenhuma das sondas deixava marca na rocha, decidindo-se pela sonda D, a mesma utilizada no estudo de 2015. Por último, para verificar a coesão interna das peças foi medida a velocidade de pulsos de ondas ultrassônicas — VPU, em três das peças, com os transdutores posicionados em faces opostas (método direto) realizando-se medições paralelas ao longo e largo das peças, com equipamento Proceq Pundit PL200 e transdutores de ondas longitudinais (ondas p) de 54 kHz.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os capiteis são de Calcário Lioz, rocha microcristalina bioclástica formada há aproximadamente 100 Ma, baixa porosidade e durável, que apresenta variedades nas cores marfim, bege, amarela e vermelha em diversas qualidades, em função da presença de minerais argilosos e estilolitos, que são que são fissuras serrilhadas produzidas naturalmente durante a formação da rocha pela dissolução de minerais (MOZER et al., 2022). O Lioz dos capiteis é o marfim, de boa qualidade, sem presença aparente de argilas, com estilolitos, em sua maioria fechados.

Ao todo, foram identificados 24 tipos distintos de padrões de degradação conforme o glossário do ICOMOS (2008): fendas (fissuras, fraturas, craquele e incisão); destacamentos em área (fragmentação em esquírolas, lascagem e lacunas); perdas de material (erosão, erosão diferencial, perda de matriz, alveolização, microcarstificação, arredondamento e sugaring); alterações cromáticas e depósitos (manchas, alteração cromática, coloração anômala, depósitos, sujidade e incrustações); e colonização biológica (plantas, líquens e biocolonização). Na base de vários capiteis encontraram-se diversos fragmentos de pequeno tamanho (Figura 2 A) e, em todos os capiteis se observaram fissuras e fraturas (decorrentes de estilolitos abertos ou não) e bastantes lacunas nas partes ornamentadas (Figura 2B e 2C). Comparando com as poucas imagens disponíveis do estudo anterior, o estado de degradação, no entanto, parece semelhante.

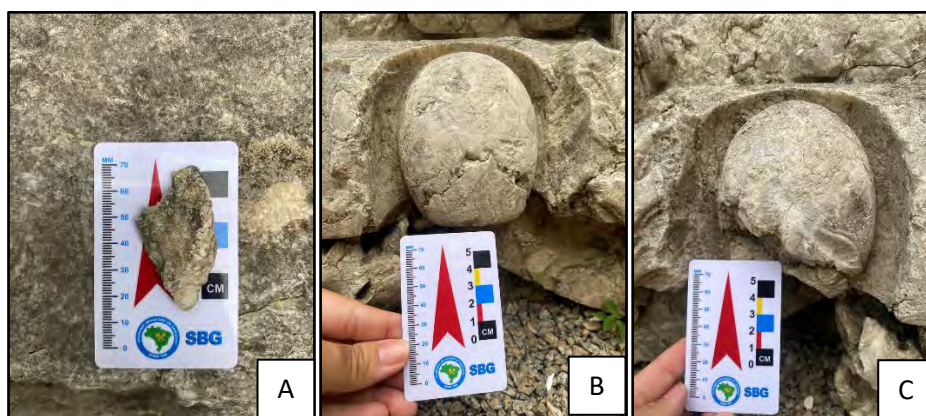


Figura 1: Formas de degradação comuns nos capiteis:
A) Fragmentação em esquírola; B) Fraturas; e C) Lacuna

As análises das águas e resíduos de lavagem não revelaram contaminação por elementos exôgenos com exceção de 4,7 mg/l de fósforo em um dos capiteis que pode ser devido à contaminação biológica, a ser analisada na continuação do projeto, e de minerais argilosos em uma mancha avermelhada. As lascas eram compostas quase integralmente por calcita.

A absorção de água pelo método do tubo de Karsten resultou em valores de 2,07 kg/m² a 7,70 kg/m² em 60 minutos de ensaio, sendo o menor valor o de uma área sem fissuras aparentes, mas com filme escuro superficial, os intermediários em áreas com estilólitos (≈ 4 kg/m²) ou fissuras preenchidas (≈ 6 kg/m²) e o maior valor em uma área com concentração de fósseis e fissuras. Neste ensaio, normalmente, há uma taxa de absorção inicial linear que diminui até zero posteriormente, o que foi observado em todas as áreas medidas com exceção da área com filme. Nesse caso, após quinze minutos de ensaio, a taxa de absorção aumentou, indicando que o filme retardou a absorção inicial, como já observado em casos de biofilmes (WARSHEID; LEISEN, 2009). Os valores de absorção de água pelo método da esponja encontraram-se no intervalo de 2,36 a 11,28 mg/cm².min, com valor médio de $5,31 \pm 2,16$ mg/cm².min. Os maiores valores aconteceram nas áreas com fissuras e estilólitos e os menores em áreas sem essas irregularidades. Os dados aqui obtidos serão comparados com os resultados de análises em rocha sã no laboratório e servirão para monitoramento futuro, já que não foram encontradas referências comparáveis no estudo anterior nem na bibliografia.

A dureza Leeb média do total de quase 4.000 medições nos capiteis foi 434 ± 121 HLD, e não foram encontradas diferenças significativas entre as peças, com médias de 395 a 486 HLD e desvios-padrão próximos 100 HLD. Este resultado mostra a degradação superficial da rocha após quase 300 anos de exposição ao ambiente, quando comparada ao valor de referência obtido em Calcário Lioz são no LACON (629 ± 51 HLD). No entanto, o valor atual é semelhante ao de 2015 que foi de 450 HLD (LUNARDI et al., 2016). Por último, a VPU realizada, por enquanto em três peças, demonstrou que as fraturas observadas nos capiteis não progrediram para o interior, e que a rocha está ainda compacta internamente, tendo-se obtido velocidades de 5.000 a 6.000 m/s, compatíveis com as da rocha sã em medições no laboratório.

Os locais onde estão sendo realizados os ensaios foram registrados para a análise posterior da influência dos fatores ambientais nas alterações de cada face das peças em função da sua posição no pátio, bem como para o futuro monitoramento. Ainda serão realizadas medições nos outros capiteis que devem ser completadas com a determinação de cor e brilho, análises químicas com FRX portátil e coletas de amostras dos filmes e crostas para análise química e microbiológica.

5. CONCLUSÕES

Neste estudo, em andamento, foi possível verificar que o Calcário Lioz dos capiteis jesuíticos expostos no Museu da Geodiversidade, embora coeso ainda no interior das peças, apresenta formas de degradação superficiais que podem requerer intervenção. Especificamente, as fraturas fissuras observadas no mapeamento de danos, constituem pontos de fragilidade que permitem maior entrada de água, como constatado nos ensaios de absorção, tendendo a aumentar pela dissolução da calcita, componente principal da rocha e levar a maiores perdas de material na forma de lacunas nos ornatos e lascas como as encontradas no piso.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de iniciação tecnológica, aos colegas do LACON pela ajuda nas análises e ao Museu da Geodiversidade pela oportunidade e apoio.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APPELBAUM, B. **Conservation Treatment Methodology: Using Materials Science to Guide Treatment**. 2. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2010.

HOLANDA, Sérgio Buarque de. **Raízes do Brasil**. 26. ed. S.P: Companhia das Letras, 1995.

LUNARDI, B.L.S., GALLOIS, C.J., MANSUR, K.L., RIBEIRO, R.C., HAAS, Y.C. Conservação preventiva de monumentos pétreos: O caso dos capitéis da nova igreja dos jesuítas do morro do castelo, Rio de Janeiro. **Geonomos**, v. 24, 2016, p. 209-216.

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, C.A.T. **A igreja de Santo Inácio: cem anos de história**, 1912-2012. Rio de Janeiro: Colégio Santo Inácio, 2013. 36 p.

WARSHEID, T; LEISEN, H. Microbiological studies on stone deterioration and development of conservation measures at Angkor Wat. **Smithsonian contributions to museum conservation**, n. 2, p. 1-18. ISSN 1949-2359.

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS NA PRODUÇÃO DE CERÂMICAS NO ESPÍRITO SANTO: ANÁLISE DAS PROPRIEDADES E DESEMPENHO DOS MATERIAIS

UTILIZATION OF ORNAMENTAL STONE WASTE IN THE PRODUCTION OF CERAMICS IN ESPÍRITO SANTO: ANALYSIS OF MATERIAL PROPERTIES AND PERFORMANCE

Kamilly Simões Fernandes

Aluna de Graduação da Engenharia de Minas 4º período
Instituto Federal do Espírito Santo - IFES
Período PIBIC/CETEM: março de 2025 a agosto de 2025
kamillysimoes7@gmail.com

Mariane Costalonga de Aguiar

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

Maria Angelica Kramer Sant'Ana

Coorientadora, Engenheira de Minas, M.Sc.
mariaangelicaks@gmail.com

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência da incorporação de resíduos de rochas ornamentais nas propriedades tecnológicas de massas cerâmicas, utilizando ferramentas estatísticas como teste de normalidade, análise de outliers e medidas descritivas (média, mediana, desvio padrão e variância), para identificar a melhor condição de formulação e queima. Foram preparadas formulações com diferentes teores de resíduo (0%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50%) e submetidas à queima em duas temperaturas (850 °C e 950 °C). Os corpos de prova foram produzidos por extrusão a vácuo, seguidos por secagem e queima controlada. A caracterização tecnológica foi realizada por meio de ensaios de absorção de água (NBR 15270-2:2023) e resistência à flexão (ASTM C674-77), complementados por análise estatística com auxílio do software OriginPro®. Os resultados indicaram tendência de redução da absorção de água e aumento da resistência mecânica com o acréscimo do resíduo, especialmente a 950 °C. As amostras com 30% de resíduo apresentaram desempenho superior, atingindo 13,67 MPa de resistência e 15,46% de absorção de água. Verificou-se que a incorporação de resíduos entre 20% e 30% associada à queima a 950 °C representa a condição ideal, conciliando desempenho tecnológico e sustentabilidade. A utilização do resíduo como adição cerâmica mostra-se tecnicamente viável, contribuindo para o aproveitamento de passivos ambientais e para o desenvolvimento de produtos com menor impacto ecológico e maior valor agregado.

Palavras chave: Cerâmica vermelha, resíduos de rochas ornamentais, estatística.

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the influence of the incorporation of ornamental stone waste on the technological properties of ceramic materials, using statistical tools such as the normality test, outlier analysis, and descriptive measures (mean, median, standard deviation, and variance) to identify the best formulation and firing conditions. Formulations with different waste contents (0%, 10%, 20%, 30%, 40%, and 50%) were prepared and subjected to firing at two temperatures (850°C and 950°C). The specimens were produced by vacuum extrusion, followed by drying and controlled firing. Technological characterization was performed through water absorption (NBR 15270-2:2023) and flexural strength (ASTM C674-77) tests, complemented by statistical analysis using OriginPro® software. The results indicated a tendency for reduced water absorption and increased mechanical strength with the addition of waste, especially at 950°C.

Samples with 30% waste showed superior performance, achieving 13.67 MPa strength and 15.46% water absorption. It was found that incorporating between 20% and 30% waste combined with firing at 950°C represents the ideal condition, reconciling technological performance and sustainability. The use of waste as a ceramic additive proves technically feasible, contributing to the utilization of environmental liabilities and the development of products with lower ecological impact and higher added value.

Keywords: Red ceramics, ornamental stone waste, statistics.

1. INTRODUÇÃO

O estado do Espírito Santo, localizado na região Sudeste do Brasil, destaca-se nacionalmente no setor da Indústria de Cerâmica Vermelha, com polos produtivos distribuídos pelas regiões Norte, Centro e Sul, voltados principalmente à fabricação de telhas, tijolos, blocos de vedação e estruturais, além de, em menor escala, manilhas e tubos (FERREIRA et al., 2023). Nesse contexto produtivo, destaca-se a importância da formulação adequada das massas cerâmicas, etapa fundamental para garantir a qualidade dos produtos fabricados.

A formulação das massas cerâmicas deve seguir proporções específicas entre os materiais, exigindo conhecimento técnico e profissionais qualificados. No entanto, na maioria das indústrias cerâmicas brasileiras, esse processo ainda é realizado de forma empírica, com base na experiência prática dos trabalhadores, sem o controle rigoroso dos parâmetros envolvidos. As massas geralmente são compostas por dois, três ou até quatro tipos de argilas, classificadas como fortes ou fracas conforme o grau de plasticidade, buscando-se uma mistura ideal para a formação das peças. Além dos tipos de argila, é comum a utilização de resíduos de rochas e pó de minério de ferro na preparação das massas, sendo que, pela falta de estudos específicos, cada indústria define suas próprias proporções desses materiais (FERREIRA et al., 2023).

Entre os resíduos comumente empregados pela indústria cerâmica, destaca-se o fino do beneficiamento de rochas ornamentais, conhecido como FIBRO. Esse material é gerado em grande quantidade durante o processo de beneficiamento, especialmente no estado do Espírito Santo, que se destaca como um dos principais produtores de rochas ornamentais do Brasil. Estima-se que, na etapa de serragem, entre 25% e 35% da rocha original seja transformada em pó (MATHIELO et al., 2019).

Nesse contexto, a cerâmica vermelha tem se consolidado como uma das principais alternativas para o aproveitamento do FIBRO, uma vez que estudos recentes demonstram que a incorporação desse resíduo pode melhorar significativamente o desempenho dos materiais cerâmicos. Entre os benefícios observados estão a redução da porosidade e da absorção de água, além do aumento da resistência mecânica dos produtos finais (GADIOLI et al., 2022; AGUIAR et al., 2022; AMORIM et al., 2023).

A utilização dos resíduos de rochas ornamentais na produção cerâmica representa uma alternativa sustentável para o aproveitamento de materiais que, em sua maioria, ainda são descartados em aterros. Essa prática contribui para o desenvolvimento de produtos mais ecológicos e minimiza os impactos ambientais. Nesse cenário, a estatística surge como uma ferramenta estratégica para substituir métodos empíricos tradicionalmente utilizados pelas indústrias, permitindo a otimização das formulações cerâmicas por meio de critérios técnicos. Além de aprimorar as propriedades dos materiais, essa abordagem favorece o uso eficiente das matérias-primas e a inclusão sustentável de resíduos no processo produtivo, promovendo avanços em desempenho e sustentabilidade no setor cerâmico.

2. OBJETIVO

O objetivo com este trabalho foi avaliar a influência da incorporação de resíduos de rochas ornamentais nas propriedades tecnológicas de massas cerâmicas, utilizando ferramentas estatísticas, como teste de normalidade, análise de outliers e medidas descritivas (média, mediana, desvio padrão e variância), para identificar a melhor condição de formulação e queima.

3. METODOLOGIA

3.1. Produção dos Corpos de Prova Cerâmicos

Os resíduos de rochas ornamentais foram incorporados à massa cerâmica em diferentes proporções: 0%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50%. As misturas obtidas foram processadas por extrusão a vácuo, utilizando uma extrusora laboratorial da marca Verdés, para a conformação dos corpos de prova. Após essa etapa, as amostras foram secas em estufa a 110 °C até atingirem peso constante, assegurando a remoção da umidade residual.

Em seguida, os corpos de prova foram submetidos à queima em forno mufla de laboratório, modelo Maitec FL 1300. As temperaturas de queima adotadas foram de 850 °C e 950 °C, com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min. Após o alcance da temperatura alvo, foi mantido um patamar térmico de 180 minutos, seguido de resfriamento por convecção natural, obtido com o desligamento do forno.

3.2. Absorção de Água e Resistência a Flexão

O ensaio de absorção de água foi conduzido conforme os procedimentos estabelecidos pela norma ABNT NBR 15270-2:2023.

A resistência à flexão (σ) foi avaliada pelo ensaio de flexão em três pontos, conforme norma ASTM C674-77 (1977b).

3.3. Estatística

Para o tratamento estatístico os dados foram analisados por meio do software OriginPro®, utilizando-se inicialmente o gráfico do tipo boxplot para detecção de valores discrepantes (outliers). Em seguida, foi aplicado o teste de normalidade de Shapiro-Wilk para verificar a distribuição dos dados em cada grupo de amostras. Além disso, utilizou-se medidas descritivas para avaliação das condições de formulação e queima das amostras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta a absorção de água das cerâmicas produzidas. A análise no boxplot revelou a presença de outliers apenas nos dados de absorção de água a 850 °C, o que levou à realização de uma filtragem adicional que identificou mais um ponto discrepante nessa condição. No teste de normalidade Shapiro-Wilk a maioria dos conjuntos analisados apresentou distribuição normal, com exceção da resistência mecânica observada na amostra com 10% de resíduo queimada a 950 °C, condição para a qual a mediana foi considerada uma medida de tendência central mais adequada que a média. Com base na normalidade dos dados e na ausência generalizada de outliers, foi possível aplicar estatísticas descritivas clássicas (média, desvio padrão, variância) para comparação entre os diferentes percentuais de resíduo e temperaturas de queima. Essa abordagem permitiu interpretar de forma mais robusta a evolução das propriedades físicas e mecânicas das amostras avaliadas.

A análise estatística revelou uma tendência clara de melhoria no desempenho tecnológico das massas cerâmicas com o aumento do teor de resíduo incorporado, sobretudo quando submetidas à temperatura de queima mais elevada. No que se refere à absorção de água, observou-se que, aos 850 °C, os valores permaneceram praticamente constantes em 24,42% em 0% de

incorporação de resíduo, com redução progressiva a partir de 10%, atingindo 17,25% com 50% de resíduo. Essa redução pode ser atribuída à ação do resíduo como fundente, promovendo um grau adicional de sinterização mesmo em temperaturas mais baixas.

Aos 950 °C, os resultados foram ainda mais expressivos. A absorção de água diminuiu gradualmente de 22,85% (0%) para 15,46% (50%), confirmando a influência positiva tanto da temperatura quanto do aumento do teor de resíduo na compactação e na redução da porosidade das amostras. Tais resultados indicam uma melhoria significativa na impermeabilidade dos corpos cerâmicos com a elevação térmica e a presença de resíduo, que parece atuar como agente densificante da matriz.

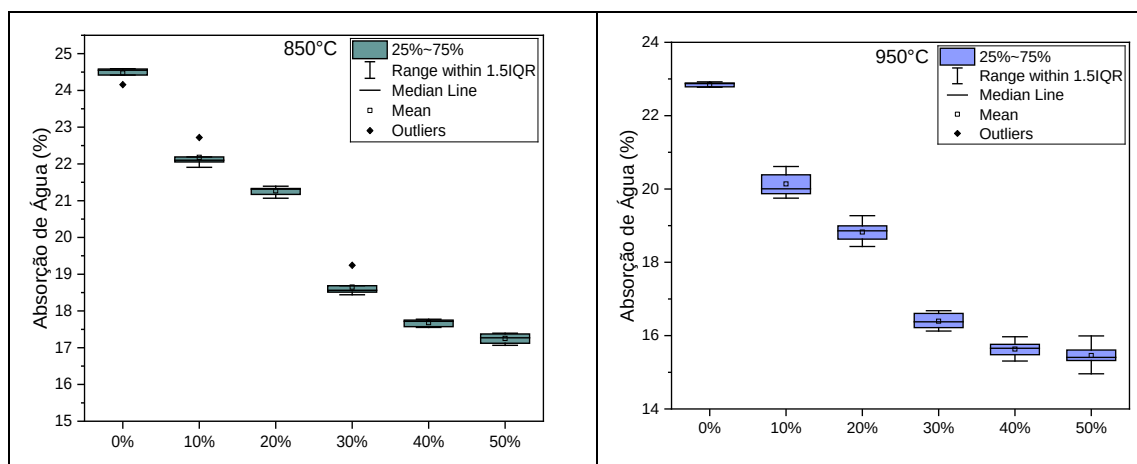


Figura 1: Absorção de água das cerâmicas produzidas.

Quanto à resistência mecânica (Figura 2), observou-se que a temperatura de queima de 850 °C permitiu ganhos notáveis com até 30% de resíduo, registrando média de 8,72 MPa, cerca de 60% superior ao valor obtido para a amostra controle (5,46 MPa). Acima dessa faixa, no entanto, a resistência voltou a declinar, sugerindo possível saturação da matriz ou perda de coesão devido ao excesso de partículas não plásticas. Na temperatura de 950 °C, as melhorias foram ainda mais pronunciadas. A resistência passou de 6,89 MPa (0%) para valores superiores a 12,00 MPa entre 20% e 40% de incorporação, com destaque para os 30%, que apresentaram média de 13,67 MPa, o melhor resultado obtido. A queda observada a partir de 50% reforça a hipótese de que há um limite para substituição da fração argilosa sem comprometer a integridade estrutural do artefato.

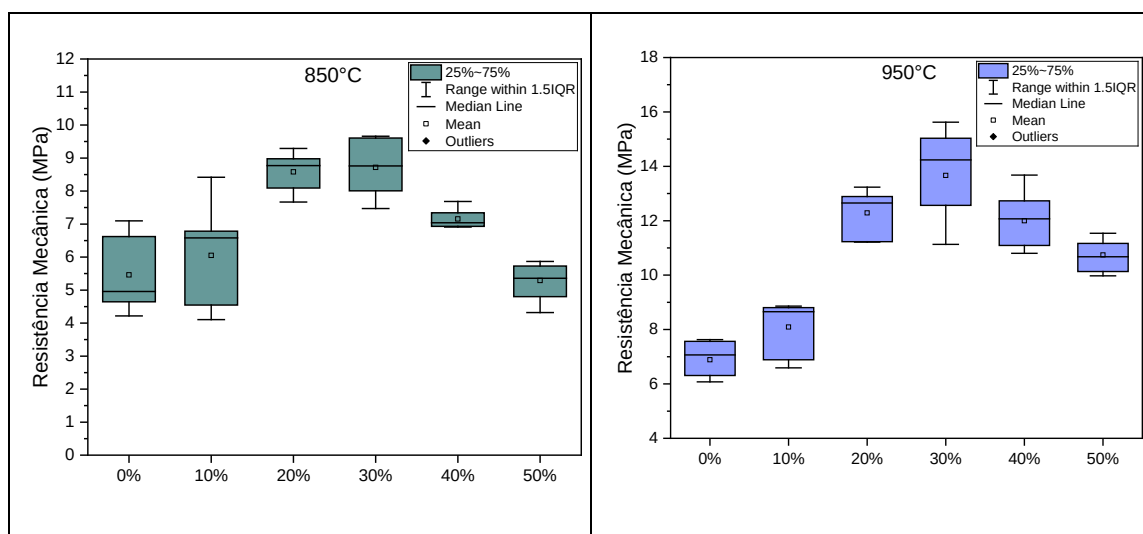


Figura 2: Resistência mecânica das cerâmicas produzidas.

Portanto, os dados apontam para uma condição ótima de incorporação de resíduos entre 20% e 30%, associada à temperatura de 950 °C, que proporciona simultaneamente baixos valores de absorção de água e elevadas resistências mecânicas. Esses achados demonstram a viabilidade técnica da utilização de resíduos de rochas ornamentais como insumo para cerâmica vermelha, contribuindo tanto para a valorização de passivos ambientais quanto para a melhoria do desempenho dos produtos cerâmicos.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesta pesquisa demonstram o potencial técnico da incorporação de resíduos provenientes do beneficiamento de rochas ornamentais na produção de artefatos de cerâmica vermelha. A avaliação estatística dos dados revelou que tanto a absorção de água quanto a resistência mecânica foram influenciadas de forma significativa pela variação no teor de resíduo e pela temperatura de queima. A substituição parcial da fração argilosa por resíduos, especialmente nas faixas de 20% a 30%, resultou em materiais com propriedades tecnológicas aprimoradas, principalmente quando queimados a 950 °C.

Esses resultados indicam que é possível aliar sustentabilidade ambiental à otimização do desempenho técnico dos produtos cerâmicos, por meio do reaproveitamento de resíduos da indústria de rochas ornamentais, um segmento que historicamente gera elevado volume de descarte. A pesquisa reforça a importância de estratégias que promovam a economia circular e estimula o desenvolvimento de novos materiais com menor impacto ambiental e maior valor agregado. Estudos futuros poderão aprofundar a análise estrutural e microtextural dos produtos obtidos, além de avaliar o desempenho em condições reais de uso.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa (Processo nº 105056/2025-1). Expresso minha profunda gratidão à minha orientadora Mariane Costalonga de Aguiar, pela oportunidade, apoio e orientações, e à coorientadora Maria Angelica Kramer Sant’Ana, pela contribuição técnica ao longo do trabalho. Estendo minha gratidão à minha família, ao meu namorado, e a Deus, pelo suporte em toda a trajetória.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15270-2: Componentes cerâmicos – Blocos e tijolos para alvenaria. Parte 2: Métodos de ensaio. ABNT, 2023.

AGUIAR, M.C.; GADIOLI, M.C.B.; SANT’ANA, M.A.K.; ALMEIDA, K.M.; VIDAL, F.W.H.; VIEIRA, C.M.F. Red ceramics produced with primary processing fine waste of ornamental stones according to the circular economy model. *Sustainability*, v. 14, p. 12887, 2022.

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*, v. 21, p. 18712-18724, 2023.

ASTM C674-77 American Society for Testing and Materials. (1977b). Flexural properties of ceramic whiteware Materials.

FERREIRA, E.P.; REIS, A.S.; DELAQUA, G.C.G.; AZEVEDO, A.R.G.; VIEIRA, C.M.F. Diagnóstico da indústria de cerâmica vermelha de São Roque do Canaã, ES. *Cerâmica Industrial*, v. 28, n. 1, p. 1-13, set. 2023. Disponível em: <https://www.ceramicaindustrial.org.br/article/doi/10.4322/cerind.2023.022>. Acesso em: 30 jun. 2025.

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*, v. 15, n. 16, p. 5635, 2022. DOI: 10.3390/ma15165635. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma15165635>. Acesso em: 14 jul. 2025.

MATHIELO, J.G.; JÚNIOR, A.C.; BONAMICO, E.A.; JÚNIOR, U.L.G. **Produção limpa e riscos ambientais**. Brasília: Abirochas, 2019. Disponível em: <http://cms.academiadasrochas.com.br/wp-content/uploads/2019/08/5d653e1aa76ae.pdf>. Acesso em: 23 jul. 2025.

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

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Período PIBIC/CETEM: agosto de 2024 a junho de 2025

karolayne.souza@ufrj.br

Claudia 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 avaliou o processo de biossolubilização de potássio por estirpes bacterianas (*Paenibacillus polymyxa* e *Burkholderia cepacia* ATCC 25416) utilizando resíduos de rochas provenientes de Tanguá/RJ (8,1% de K_2O). Um planejamento fatorial completo foi conduzido utilizando frascos erlenmeyer de 250 mL, empregando variações de densidade da polpa e agitação pelo período de 20 dias, com objetivo de estudar a solubilização biológica do potássio. Para todos os tratamentos, na presença dos diferentes microrganismos, foram alcançados resultados positivos de remoção. Na condição com maior densidade de polpa (10%) em sistemas estáticos, foram obtidos os valores máximos de remoção de potássio, alcançando as médias de 1294 mg.Kg^{-1} na presença de *P. polymyxa* e 3844 mg.Kg^{-1} na presença de *B. cepacia*. A partir das análises estatísticas foi possível confirmar o efeito negativo da agitação para os ensaios com maior densidade de polpa. Os resultados encontrados estão em conformidade com os dados descritos na literatura, sendo fundamentais novos estudos para o aperfeiçoamento do processo.

Palavras-chaves: biossolubilização, agromineral, potássio.

ABSTRACT

This study evaluated the process of potassium biosolubilization by bacterial strains (*Paenibacillus polymyxa* and *Burkholderia cepacia* ATCC 25416) using rock waste from Tanguá/RJ (8.1% K_2O content). A complete factorial design was conducted using 250 mL Erlenmeyer flasks, employing variations in pulp density and agitation over a period of 20 days, with the aim of studying the biological solubilization of potassium. For all treatments, in the presence of different microorganisms, positive removal results were achieved. In the condition with the highest pulp density (10%) in static systems, the maximum potassium removal values were obtained, reaching averages of 1294 mg.Kg^{-1} in the presence of *P. polymyxa* and 3844 mg.Kg^{-1} in the presence of *B. cepacia*. Statistical analyses confirm the negative effect of agitation on tests with higher pulp density. The results found are in line with the data described in the literature, and further studies are essential to improve the process.

Keywords: Biosolubilization, agromineral, potassium.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil responde por cerca de 8% do consumo mundial de fertilizantes, ficando atrás apenas da China, Índia e Estados Unidos. Aproximadamente 40 milhões de toneladas são aplicadas por ano nos solos brasileiros, contudo mais de 80% desse volume é importado, o que evidencia nossa vulnerabilidade em um mercado dominado por poucos fornecedores. O cenário torna-se mais preocupante com relação aos fertilizantes potássicos uma vez que o potássio é o principal nutriente utilizado no País (representando 38% do consumo total de fertilizantes). Em 2020, a dependência de fornecedores externos alcançou 96,4%, refletida pela importação de 6,80 milhões de toneladas de KCl (equivalente em K_2O), enquanto a produção interna foi de apenas 250 mil toneladas de KCl (BRASIL – SEAE, 2022; CALDEIRA & SERRANO, 2022).

Uma alternativa para o setor é a aplicação de remineralizadores (pó de rocha), fertilizantes minerais silicáticos com teores consideráveis dos elementos essenciais à fertilização dos solos. No entanto, entende-se que a liberação dos nutrientes acontece de maneira gradual e, portanto, é fundamental a realização de estudos relacionados à identificação de mecanismos adequados, que considerem as diferenças nas estruturas mineralógicas dos materiais utilizados, a fim de garantir um processo mais eficiente e seguro. (ARAUJO et al., 2023; CORRÊA & OLIVEIRA, 2024).

Uma outra alternativa que emerge como uma solução seria o uso da biossolubilização de elementos como o potássio a partir de rochas ou resíduos de rochas. Esse processo biológico consiste no uso de microrganismos que produzem ácidos orgânicos e/ou metabólitos capazes de solubilizar o potássio presente nos minerais. Esses compostos promovem a dissolução do potássio insolúvel presente em feldspato, biotita, muscovita e ortoclase, disponibilizando-o, e assim tornando-o acessível para as plantas. Essa abordagem visa a obtenção de fertilizantes de forma ambientalmente segura, representando uma estratégia sustentável e inovadora para a agricultura moderna (BABAR, et al., 2024; MEENA et al., 2015).

2. OBJETIVO

O objetivo do trabalho é avaliar o potencial das estirpes bacterianas, *Paenibacillus polymyxa* e *Burkholderia cepacia* ATCC 25416, na solubilização do potássio contido em resíduos de rochas provenientes de Tanguá/RJ, além de identificar os parâmetros que possibilitam a otimização do processo de biossolubilização.

3. METODOLOGIA

3.1. Resíduos de Rocha

Os resíduos de rochas utilizados no presente estudo foram provenientes de Tanguá/RJ, contendo o teor de 8,1% de K_2O , com faixa granulométrica de 0,3 a 2,0 mm. Apresenta como principais fases minerais a microclina, albita, biotita, hornblenda e pirita, conforme observado nas análises de DRX realizadas pelo setor de caracterização tecnológica do CETEM (BERTOLINO, 2023).

3.2. Microrganismos

Nos ensaios de biossolubilização mineral foram usadas estirpes bacterianas do banco de coleção de culturas do Laboratório de Biotecnologia (LABIOTEC) do CETEM, especificamente *Paenibacillus polymyxa* e *Burkholderia cepacia* ATCC 25416. Para a seleção das linhagens foram considerados estudos presentes na literatura, os quais destacam uma relação de microrganismos capazes de produzir compostos químicos, como substâncias poliméricas extracelulares e ácidos orgânicos.

3.3. Ensaios de Biossolubilização

Os ensaios de biossolubilização foram executados com base no planejamento fatorial de 2^2 sendo admitidas variações para os parâmetros de agitação (estático e 150rpm) e densidade de

polpa (1% e 10%). Todos os ensaios foram conduzidos em duplicatas, com quadruplicadas do ponto central, e controle abiótico. Os experimentos foram conduzidos em frascos erlemeyer de 250 mL compreendendo 100 mL de Bushnell-Haas modificado (Glicose 30 g/L; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,2 g/L; CaCl_2 0,02 g/L; NaNO_3 0,88 g/L; Na_2HPO_4 1,35 g/L; NaH_2PO_4 0,88 g/L; pH 7) e o resíduo de rocha em diferentes densidades de polpa, como a única fonte mineral de potássio. A partir de um pré-cultivo (24h), o inóculo de 10% (v/v) foi adicionado nos frascos e os sistemas foram então incubados nas condições previamente estabelecidas por 20 dias. Após o período de incubação foram retiradas amostras, para avaliação do pH e para a quantificação do potássio em solução. Em função da liberação de substâncias poliméricas extracelulares produzidas pelos microrganismos testados, foram adicionados 4 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) nos frascos e, aquecendo-os por 20 minutos. Em seguida as amostras foram centrifugadas a 7000 rpm, a 4 °C por 20 minutos e os respectivos sobrenadantes foram filtrados em membranas de 0,22 μm . Por fim, o material obtido foi acidulado com ácido nítrico 2M e armazenado para análises posteriores.

3.4. Análises

As análises de quantificação do potássio em solução foram realizadas no Laboratório de Análises Químicas COAMI-CETEM, empregando a técnica de absorção atômica com chama de ar-acetileno. O delineamento experimental, assim como as análises estatísticas de variância (ANOVA) e regressão múltipla, foram efetuados com o software STATISTICA versão 7 (StatSoft Inc., 2001).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme detalhado na Tabela 1, para as condições avaliadas nesse estudo foram alcançados resultados positivos de remoção de potássio presente no resíduo oriundo de Tanguá/RJ. Nos ensaios de biossolubilização na presença do microrganismo *P. polymyxa*, a maior média de remoção alcançada foi de 1294 mg/Kg na ausência de agitação e com 10% de densidade de polpa, subtraindo o valor obtido no controle abiótico. De forma semelhante, na presença do microrganismo *B. cepacia*, a maior remoção ocorreu nos ensaios sem agitação e com 10% de densidade de polpa, alcançando 3844 mg/Kg.

Tabela 1: Valores médios obtidos através do planejamento fatorial 2^2 realizado na presença das estirpes bacterianas *P. polymyxa* e *B. cepacia*, visando a remoção do potássio oriundo do resíduo de Tanguá/RJ.

Agitação	Densidade de polpa	Microrganismo	Remoção média de K (mg/Kg^{-1})	D.P	pH
-1	-1	<i>P. polymyxa</i>	500,00	-	3,50
-1	+1	<i>P. polymyxa</i>	1294,00	183,80	6,00
+1	-1	<i>P. polymyxa</i>	945,00	70,70	3,50
+1	+1	<i>P. polymyxa</i>	316,50	22,60	5,50
0	0	<i>P. polymyxa</i>	320,50	31,10	5,50
-1	-1	<i>B. cepacia</i>	515,00	148,50	3,75
-1	+1	<i>B. cepacia</i>	3844,00	141,40	5,25
+1	-1	<i>B. cepacia</i>	1020,00	77,80	3,00
+1	+1	<i>B. cepacia</i>	359,50	62,20	5,00
0	0	<i>B. cepacia</i>	570,50	26,60	5,50

Os valores são indicados já com a diferença em relação ao controle abiótico. Identificação para parâmetro de agitação: 0 rpm (-1), 150 rpm (+1) e 75 rpm (0); Identificação para parâmetro de densidade de polpa: 1 % (-1), 10% (+1) e 5,5 % (0).

Para o microrganismo *P. polymyxa*, os ensaios realizados sem agitação e com maior densidade de polpa apresentaram maiores valores de remoção de potássio. No entanto, com menor densidade de polpa, os resultados mais satisfatórios foram observados com agitação de 150 rpm. Essas observações sugerem a atuação de diferentes mecanismos de biossolubilização dependendo das condições operacionais. No cenário de menor densidade de polpa e maior agitação a solubilização mineral pode estar relacionada principalmente à produção de ácidos orgânicos. Enquanto em maiores densidades de polpa e na ausência de agitação, a formação de biofilme é facilitada junto a produção de ácidos orgânicos. Tais considerações são evidenciadas pela superfície de resposta indicada na Figura 1 (A).

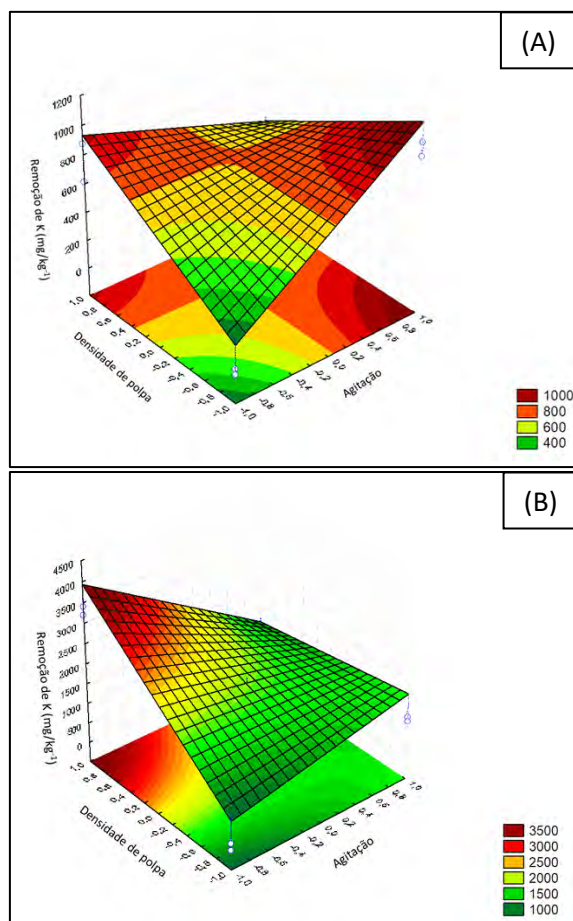


Figura 1: Gráfico de superfície de resposta para os parâmetros (agitação e densidade de polpa) avaliados no planejamento fatorial 2^2 ; (A) tratamento por *Paenibacillus polymyxa* e (B) tratamento por *Burkholderia cepacia* ATCC 25416.

Na presença de *B. cepacia*, verificou-se que o aumento da densidade de polpa resultou em melhores valores de remoção de K durante os ensaios estáticos, conforme demonstrado pela superfície de resposta indicada pela Figura 1(B). Uma possível justificativa para o impacto negativo da agitação pode estar associada à interação entre as substâncias poliméricas extracelulares (EPS) e as partículas minerais. A maior intensidade de agitação pode ter dificultado a aderência do EPS ao resíduo, comprometendo o contato entre o microrganismo e as partículas minerais, sendo assim ocasionada a redução dos valores de remoção observados nos experimentos conduzidos a 150 rpm.

Sun et al. (2020) avaliaram o processo de biossolubilização de potássio em rocha feldspática (8,03% K_2O). No estudo foram isoladas 18 estirpes bacterianas do solo rizosférico. Os ensaios foram realizados por 7 dias a 30°C e agitação de 150 rpm, com uso de 5 g de rocha em 50 mL de meio de cultivo. A estirpe identificada como *B. cepacia* removeu, em média, 17,5 mg.Kg⁻¹ de potássio, valor inferior ao observado no presente estudo sob condições semelhantes. Diferenças

no tempo de tratamento e na mineralogia da rocha reforçam a importância de investigar esses parâmetros para otimizar a biossolubilização do potássio. Adicionalmente, Nascimento et al. (2023) avaliaram a biossolubilização de potássio em três tipos de pó de rocha (Amazonita, Kamafugito e Amostra 8) utilizando estirpes isoladas da rizosfera, incluindo *Paenibacillus polymyxa*, também empregada neste estudo. Em 10 dias de ensaio, com o uso de 1% do resíduo a 30°C, sob agitação (150rpm), a maior remoção de potássio (500 mg.Kg⁻¹) foi obtida com aplicação do isolado IA13 com Amazonita (5,28% de K₂O contido), enquanto *P. polymyxa* alcançou 260 mg.Kg⁻¹ com Kamafugito (3% de K₂O contido). No presente trabalho, utilizando o resíduo de Tanguá, obteve-se remoção média de 945 mg.Kg⁻¹ após o dobro do tempo de tratamento. Tal resultado sugere que as condições adotadas favorecem as dinâmicas de solubilização mineral, contudo, vale salientar, que as diferenças estruturais entre as rochas avaliadas podem influenciar diretamente a eficiência do processo.

5. CONCLUSÕES

O estudo demonstrou que as estirpes *P. polymyxa* e *B. cepacia* são eficazes na biossolubilização de potássio a partir de resíduos de rocha. As maiores médias de remoção alcançadas (3844 mg/kg para *B. cepacia* e 1294 mg/kg para *P. polymyxa*) ocorreram nos ensaios com densidade de polpa de 10% e sem agitação. A análise estatística confirmou que o aumento da densidade de polpa favorece a remoção de potássio nessas condições. Novos estudos são recomendados para avaliar outros parâmetros operacionais e otimizar o processo em escala industrial.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à COITS/SETEC/MCTI pelo apoio financeiro e ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM – MCTI) pela infraestrutura disponibilizada. Agradecem ainda à COAMI/CETEM pela execução das análises, ao pesquisador Luiz Carlos Bertolino pelo fornecimento e caracterização dos resíduos de rocha utilizados neste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARAUJO, C. Patricia *et al.* Remineralizadores de solos: Importância e perspectivas futuras. 2023.
- BABAR, S.; BALOCH, A.; QASIM, M.; WANG, J.; WANG, X.; LI, Y.; KHALID, S.; JIANG C. Unearthing the Soil-Bacteria Nexus to Enhance Potassium Bioavailability for Global Sustainable Agriculture: A Mechanistic Preview. **Microbiol. Res**, 288, 127885. 2024.
- BERTOLINO, L.C.; LICURSI, E.A. Caracterização Mineralógica de Amostras de Rochas do Rio de Janeiro - Relatório Interno de Projeto. Rio de Janeiro, [s.n.], maio 2023.
- BRASIL. Secretaria Especial de Assuntos Estratégicos. Plano Nacional de Fertilizantes 2050 (PNF 2050). Brasília: SAE, 2022.
- CALDEIRA, C.; SERRANO L.R. O Brasil tem capacidade de ser autossuficiente na produção de fertilizantes? **Jornal da USP**. Universidade de São Paulo. Disponível em: <https://jornal.usp.br/atualidades/o-brasil-tem-capacidade-de-ser-autossuficiente-na-producao-de-fertilizantes/>.
- CORRÊA, S.R.; OLIVEIRA, G. Claudinei. Classificação dos remineralizadores. **Geologia USP. Série Científica**, v. 24, n. 2, p. 23-37, 2024.

MEENA, V.S.; MAURYA, B.R.; VERMAC, J.P.; AEROND, A.; KUMARA, A.; KIM, K.; BAJPAIF, V.K. Potassium solubilizing rhizobacteria (KSR): isolation, identification, and K-release dynamics from waste mica. **Ecological Engineering**.v. 81, p. 340-347, 2015.

NASCIMENTO, M.R.F.; ROCHA, D.L.; VIDEIRA, S.S.; SOUZA, I.M.; CUNHA, C.D. Biossolubilização de rochas e resíduos de rochas como fontes alternativas de fertilizantes para a agricultura. **Revista Ensaios Pioneiros**, 7(2). 2023.

SUN, F.; OU, Q.; WANG, N.; GUO, Z.X.; OU, Y.; LI, N.; PENG, C. Isolation and identification of potassium solubilizing bacteria from Mikania micrantha rhizospheric soil and their effect on M. micrantha plants. **Global Ecology and Conservation**.v. 23, p. 1-9, 2020.

PLANEJAMENTO E LOGÍSTICA DE COLETAS AMBIENTAIS NA AMAZÔNIA

PLANNING AND LOGISTICS OF ENVIRONMENTAL COLLECTIONS IN THE AMAZON

Kathleen Caroline Gomes Donozor

Aluna de Graduação do 4º período de Bacharel em Engenharia química
Universidade Federal do Rio de Janeiro
kathleencaroline@eq.ufrj.br

Zuleica Carmen Castilhos

Orientadora, Bioquímica, D.Sc.
zcastilhos@cetem.gov.br

Lillian M. Domingos

Co-orientadora, Química Industrial, M.Sc.
ldomingos@cetem.gov.br

RESUMO

A logística operacional aplicada às expedições de campo em áreas remotas, como terras indígenas e unidades de conservação na Amazônia, requer planejamento detalhado e rigoroso, além do cumprimento estrito de protocolos técnicos, administrativos e normativos previamente estabelecidos. O presente trabalho descreve detalhadamente as etapas de planejamento e operacionais do Projeto “Rede de Monitoramento Ambiental no Território Indígena Yanomami e Alto Amazonas” no que concerne ao CETEM (Monitora Y). São abordadas as fases pré-campo, campo e pós-campo, evidenciando seus procedimentos logísticos específicos, incluindo o treinamento e capacitação da equipe técnica, gestão eficiente de materiais e insumos, transporte adequado, além da preservação criteriosa das amostras e rigoroso controle de qualidade e de rastreabilidade de amostras. O delineamento e a execução das ações são essenciais para assegurar a integridade, confiabilidade e representatividade dos dados ambientais coletados, garantindo sua aplicabilidade e validade para análises laboratoriais conforme os parâmetros técnicos e normativos vigentes, contribuindo para a efetividade do monitoramento ambiental.

Palavras chave: Logística; matrizes ambientais; rastreabilidade; áreas remotas.

ABSTRACT

The operational logistics applied to field expeditions in remote areas, such as Indigenous Lands and Conservation Units in the Amazon region, require detailed and rigorous planning, as well as strict compliance with previously established technical, administrative, and regulatory protocols. This paper provides a detailed description of the operational stages to run the “Environmental Monitoring Network in the Yanomami Indigenous Territory and Upper Amazon” concerned with CETEM’s activities (Monitora Y). It addresses pre-field, field, and post-field phases, highlighting their specific procedures, including the training and qualification of the technical team, sample traceability, efficient management of materials and supplies, and appropriate transportation, as well as careful preservation of samples and strict quality control. The design and execution of these actions are essential to ensure the integrity, reliability, and representativeness of the environmental data collected, guaranteeing their applicability and validity for laboratory analyses according to current technical and regulatory standards, thereby contributing to the effectiveness of environmental monitoring.

Keywords: Logistics; environmental matrices; sample traceability; remote areas.

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho integra o Projeto “Rede de Monitoramento Ambiental no Território Indígena Yanomami (TIY) e Alto Amazonas”, financiado pelo Ministério do Meio Ambiente e Mudanças do Clima (MMA) e executado pelo CETEM (Centro de Tecnologia de Mineral), sob coordenação geral do IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis), em parceria com o ICMBio (Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade) e a FUNAI (Fundação Nacional dos Povos Indígenas). O Laboratório de Especiação de Mercúrio Ambiental (LEMA/CETEM) é o responsável pela execução das atividades aqui detalhadas. O LEMA possui ampla experiência em projetos voltados ao monitoramento da contaminação por mercúrio, especialmente oriunda da atividade garimpeira de ouro.

Este trabalho descreve de forma detalhada a logística aplicada à coleta ambiental em áreas remotas, exigindo planejamento rigoroso e cumprimento de protocolos. Inicialmente, o CETEM foi convidado para participar de reuniões interinstitucionais com o MMA, IBAMA, FUNAI e MPI (Ministério dos Povos Indígenas) para definição de diretrizes e alinhamento estratégico.

A principal preocupação é a contaminação por mercúrio (Hg) e metilmercúrio (MeHg), altamente tóxicos e persistentes, mas também são analisados outros metais, parâmetros físico-químicos, HPAs, BTEX, íons, cianeto livre, cianobactérias, agrotóxicos e são realizados testes ecotoxicológicos em sedimentos. As amostragens seguem normas técnicas e éticas para atuação em territórios protegidos, organizadas em um fluxograma que assegura a eficiência, segurança e rastreabilidade das etapas operacionais.

2. METODOLOGIA

A logística foi estruturada em três etapas integradas: pré-campo, campo e pós-campo. As etapas operacionais foram organizadas por meio de um modelo de gestão em fluxograma, permitindo a visualização sequencial de todas as ações técnicas, logísticas e administrativas e identificados os responsáveis por sua execução. Essa abordagem garantiu fluidez, rastreabilidade e mitigação de riscos, assegurando a eficácia das atividades em regiões remotas e de difícil acesso.

3. DESENVOLVIMENTO

3.1. Pré-Campo

A equipe técnica foi capacitada em procedimentos padronizados de coleta, preservação e armazenamento de amostras conforme protocolos técnicos e normativos, garantindo a integridade e validade das análises laboratoriais para cada matriz ambiental e grupo de contaminantes. Os pontos prioritários de amostragem no território indígena foram definidos pela FUNAI/SESAI e IBAMA, e nas unidades de conservação, pelo IBAMA, ICMBio e CETEM. Foram preparadas planilhas digitais contendo informações logísticas e técnicas, como prioridade do ponto; polo base; pontos de coleta; município; bacia hidrográfica e corpo hídrico; coordenadas geográficas (latitude e longitude); justificativa para priorização e observações; logística de Boa Vista até o ponto de coleta (incluindo o tipo de aeronaves adequadas); logística complementar para deslocamento até comunidades e mananciais; estimativa quantitativa de amostras (por matriz e total); volume e peso das amostras (por matriz e total) e descrição detalhada dos locais previstos para coleta. As matrizes ambientais incluem água para consumo humano e águas fluviais, sedimento e pescado, com cronograma definido conforme janela operacional e condições ambientais; a equipe técnica foi selecionada pela coordenação do projeto no CETEM, observando critérios técnicos, e atos administrativos como obtenção de autorização junto à FUNAI e do SISBIO, aquisição de passagens aéreas, locação de veículos, calibração de equipamentos, entre outros, foram realizados. A estimativa de número de frascos necessários é realizada considerando cada analito e matriz. Equipamentos de campo, incluindo sondas multiparamétricas, foram testados previamente para garantir funcionalidade, com

manutenção realizada quando necessário. A conferência e separação dos materiais de campo, incluindo os frascos codificados e agrupados por matriz, data, analito e ponto, itens de escritório e equipamentos de proteção individual (EPIs) ocorreram com uso de *check-list* padronizado e todo o material foi organizado em caixas de isopor identificadas para transporte aéreo a Boa Vista. A coordenação designou responsáveis pela recepção dos materiais em Boa Vista, que conferiram integridade e quantidade via *check-list*, armazenando-os na sede do IBAMA até o início das atividades de campo; os dados dos responsáveis foram registrados para validação junto à transportadora. Todo o material técnico e de apoio foi enviado por via aérea com antecedência, transportado por empresa contratada, com caixas etiquetadas conforme padrão do projeto, acompanhadas de nota fiscal, declaração de conteúdo, autorização de fornecimento e minuta de despacho, sendo liberadas após inspeção por raio-X na transportadora por via aérea.

3.2. Campo

Após a conclusão das etapas de pré-campo, a equipe viaja na data prevista para Boa Vista, para organizar-se com antecedência para as atividades de campo. Antes das visitas às terras indígenas, todos realizam o teste de Covid-19. A coordenação define previamente as equipes de trabalho para as distintas localidades conforme datas e horários estabelecidos, atribuindo responsabilidades e funções claras para garantir organização e eficiência. Um dia antes das coletas é realizado novo treinamento, com a leitura das instruções de trabalho (IT) e esclarecimento de dúvidas. A equipe realiza amostragens de acordo com cada grupo de analitos e matriz, preservando as amostras com conservantes específicos, conforme metodologia descrita na IT. As amostras são acondicionadas para garantir a estabilidade dos parâmetros, podendo ser congeladas, refrigeradas ou mantidas em temperatura ambiente, conforme matriz e análise exigida. No retorno, amostras refrigeradas são transportadas com gelo e armazenadas na base segundo instruções para assegurar a qualidade analítica. Fotos e fichas digitalizadas são organizadas em *drive* do projeto e a cadeia de custódia geral é elaborada e arquivada para rastreabilidade das amostras enviadas ao Rio de Janeiro. Após o fechamento desta etapa, é elaborado relatório técnico de campo, com fotos relevantes sobre as características das áreas visitadas. As amostras coletadas são embaladas e despachadas para o Rio de Janeiro via aérea.

3.3. Pós-campo

Ao chegarem ao CETEM, as amostras são conferidas quanto à integridade dos frascos, número de amostras e códigos informados, comparando-os com a cadeia de custódia originária de Boa Vista/RR, verificando perdas ou quebras. Após, as amostras são armazenadas conforme cada IT, para garantir a preservação adequada. As amostras são organizadas conforme o laboratório de destino, e para cada lote é gerada uma cadeia de custódia contendo código da amostra, analito, data, hora, e assinaturas dos responsáveis pelo envio e recebimento, garantindo a rastreabilidade das amostras. Se o laboratório for no Rio de Janeiro, a entrega é feita diretamente; caso contrário, via transportadora. Todos os laboratórios contratados são acreditados pelo INMETRO ou seguem a norma ABNT NBR ISO/IEC 17025, com limites de detecção compatíveis com as exigências da legislação ambiental. Os laboratórios têm até um mês para enviar os laudos com os resultados das análises, que passam por uma análise crítica da acuracidade e precisão laboratoriais e para identificar possíveis inconsistências. Após validação pela coordenação, os resultados são inseridos em banco de dados para interpretação integrada dos dados. Cada resultado é primeiramente comparado com os valores máximos permitidos pela norma vigente, possibilitando identificar áreas contaminadas. Para segurança, os documentos gerados são impressos e arquivados em pastas organizadas por campanha de campo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao final do primeiro ano, concluíram-se as coletas nos pontos selecionados (exceto em duas comunidades na TI Yanomami, em função da meteorologia), estimando a quantidade de frascos necessários por ponto e matriz, conforme especificações dos parâmetros analisados. O projeto abrangeu 26 pontos no Território Indígena Yanomami e 15 em Unidades de Conservação. Cada matriz ambiental segue sua respectiva legislação vigente como apresentado na Tabela 1:

Tabela 1: Legislação e órgão competente relacionados a cada matriz ambiental.

Matriz	Norma / Resolução	Órgão Responsável
Água para consumo humano	Portaria GM/MS nº 888/2021	Ministério da Saúde
Água Fluvial	Resolução CONAMA nº 357/2005	Ministério do Meio Ambiente
Sedimento	Resolução CONAMA nº 454/2012	Ministério do Meio Ambiente
Peixes (Biota)	RDC ANVISA nº 160/2022	Ministério da Saúde

O projeto mobilizou uma equipe técnica multidisciplinar de 15 profissionais, que seguiram rigorosamente as etapas previstas, possibilitando sua eficiente condução. O desempenho reflete planejamento estratégico, gestão integrada e execução operacional estruturada, fatores essenciais para os resultados obtidos sem intercorrências relevantes. O monitoramento ambiental é essencial para acompanhamento da qualidade temporais e melhor compreensão da contaminação ambiental.

5. CONCLUSÃO

Com a conclusão do primeiro ano deste projeto, 416 amostras de águas fluviais, 316 de sedimentos, 256 de água de consumo humano e 400 amostras biológicas de peixes, totalizando mais de 10.000 análises laboratoriais foram gerenciadas sem intercorrências relevantes. A metodologia adotada mostrou-se eficiente e replicável na condução de monitoramento ambiental em áreas remotas na Amazônia. Passível de adaptações adequadas, será adotada também na continuidade do projeto no triênio 2025-2027.

6. AGRADECIMENTOS

Expresso minha gratidão ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) por toda a infraestrutura oferecida, fundamental para a realização deste trabalho e a Fundação de Apoio ao Desenvolvimento da Computação Científica (FACC) pela bolsa concedida. À minha orientadora, Zuleica Carmen Castilhos, agradeço pela confiança ao me conceder a primeira oportunidade no meio científico e por todo o conhecimento e orientação transmitidos ao longo desta jornada. À minha co-orientadora, Lillían Maria Borges Domingos, sou grata pela constante disponibilidade e apoio dedicados ao desenvolvimento da pesquisa. Agradeço também à Thainá de Lima Farinchon, pelo zelo empregado ao longo deste trabalho e a todos os envolvidos na criação deste projeto.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. **ABNT NBR ISO/IEC 17025:2017 — Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração.** Rio de Janeiro: ABNT, 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). **Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 160, de 1º de julho de 2022.** Estabelece os limites máximos tolerados (LMT) de contaminantes em alimentos. Diário Oficial da União: Seção 1, [Brasília], n. 126, p. 76, 6 jul. 2022.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, 18 mar. 2005.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 454, de 1º de novembro de 2012.** Dispõe sobre critérios e valores orientadores para o enquadramento e classificação de sedimentos em corpos de água interiores. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, 2 nov. 2012.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021.** Aprova o regulamento técnico de procedimentos para o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de qualidade. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, 5 maio de 2021.

CASTILHOS et al. 2024. **Rede de Monitoramento Ambiental no Território Yanomami e Alto Amazonas. Operações de Campo. Amostragem de matrizes ambientais e biológicas.** CETEM- Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro, 20p.

PROJETO APL MINERAL DATA E SUA CONEXÃO COM A PLATAFORMA P3M DE SUPORTE AO PLANEJAMENTO DA PESQUISA E PRODUÇÃO MINERAL

APL MINERAL DATA PROJECT AND ITS CONNECTION WITH THE P3M PLATFORM FOR SUPPORTING MINERAL RESEARCH AND PRODUCTION PLANNING

Kevin Delinsk Bomfim Stadler

Aluno de Graduação de Licenciatura em Física 5º período, Universidade UFRJ

Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: Fevereiro de 2025 a agosto de 2025

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 trabalho tem como objetivo estruturar as categorias dos diferentes indicadores utilizados e resultantes do "projeto APL Mineral Data: Sistema de indicadores socioeconômicos e ambientais sobre os Arranjos Produtivos Locais de base mineral", visando contribuir com diagnósticos territoriais mais completos e apoiar políticas públicas no setor. Os dados primários foram obtidos por meio de questionários aplicados aos gestores de APLs mapeados por intermédio de fontes como o ObAPL (Observatório Brasileiro de APL), a CT Rede APL Mineral e Núcleos Estaduais. Já os dados secundários foram extraídos da plataforma P3M, que reúne informações socioeconômicas, territoriais, ambientais e geológicas dos municípios brasileiros. A metodologia incluiu revisão bibliográfica, sistematização de dados oficiais, elaboração e aplicação de formulário junto a 56 APLs, com retorno efetivo de 10 respostas. As informações coletadas foram organizadas por categorias e correlacionadas com os indicadores da P3M. Os resultados mostram que essa integração permite identificar gargalos estruturais, desafios socioeconômicos e ambientais, além de potencialidades produtivas. Conclui-se que a articulação entre os dados amplia a capacidade de análise e planejamento territorial, contribuindo para a construção de um banco de dados geoestatístico e para o fortalecimento da governança e do desenvolvimento sustentável dos APLs de base mineral.

Palavras chave: APL, P3M , indicadores, base mineral.

ABSTRACT

The aim of this work is to structure the categories of the different indicators used and resulting from the 'Mineral APL Data Project: System of Socioeconomic and Environmental Indicators on Mineral-Based Local Productive Arrangements (APLs)', with the goal of contributing to more comprehensive territorial diagnoses and supporting public policies in the sector. Primary data were obtained through questionnaires applied to the managers of APLs mapped using sources such as ObAPL (Brazilian Observatory of APLs), the Mineral APL Network Technical Committee, and State Hubs. Secondary data were extracted from the P3M platform, which compiles socioeconomic, territorial, environmental, and geological information about Brazilian municipalities. The methodology included a literature review, systematization of official data, development and application of a questionnaire to 56 APLs, with 10 effective responses.

The information collected was organized by category and correlated with the indicators from the P3M platform. The results show that this integration allows for the identification of structural bottlenecks, socioeconomic and environmental challenges, as well as productive potentialities. It is concluded that the articulation between data enhances the capacity for territorial analysis and planning, contributing to the development of a geo-statistical database and to the strengthening of governance and sustainable development of mineral-based APLs.

Keywords: APL, P3M, indicators, mineral-based.

1. INTRODUÇÃO

Os Arranjos Produtivos Locais (APL) de base mineral, podem ser definidos como “Aglomerações de empresas, localizadas em um mesmo território que apresentam especialização produtiva e mantêm vínculos de articulação, interação, cooperação e aprendizagem entre si e com outros atores locais, como governo, associações empresariais, instituições de crédito, ensino e pesquisa” (MDIC, 2011). No Brasil, diferentes APLs foram criados a partir da política de apoio ao desenvolvimento de APL firmada no início dos anos 2000 com vistas a fomentar ações de desenvolvimento tecnológico e inovação para as micro, pequenas, médias empresas e organizações de cooperativismo ligadas ao setor de mineração e transformação mineral.

Para a sistematização de informações e consolidação de indicadores ambientais, sociais e econômicos sobre os Arranjos Produtivos Locais de Base Mineral em território nacional, o CETEM desenvolve desde 2023 o projeto “APL Mineral Data: Sistema de Indicadores socioeconômicos e ambientais sobre os Arranjos Produtivos Locais de base mineral”, com o propósito de construir um banco de dados geoestatísticos online de reposição contínua, que será hospedado na plataforma P3M, concebida e implementada pelo Serviço Geológico do Brasil (SGB).

Nesse sentido, este trabalho utilizar-se-á das informações e indicadores utilizados na elaboração desse projeto, que encontra-se em fase final, assim como dos indicadores que serão utilizados na plataforma P3M sobre os APLs.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo geral categorizar os diferentes indicadores utilizados e resultantes do "projeto APL Mineral Data: Sistema de indicadores socioeconômicos e ambientais sobre os Arranjos Produtivos Locais de base mineral".

A articulação entre os dados primários dos APLs (Arranjos Produtivos Locais) de base mineral e os dados secundários da plataforma P3M (Plataforma de Planejamento e Gestão Territorial da Mineração) pode gerar diagnósticos robustos e evidenciar a relevância dos APLs nos diversos contextos regionais. Os dados secundários da P3M oferecem o pano de fundo socioeconômico, territorial e ambiental dos municípios onde os APLs estão inseridos e isso permite interpretar os dados primários, obtidos em contato com os gestores dos APLs com mais profundidade, assim, os dados integrados podem ajudar a desenhar ações específicas para cada território. O Objetivo visa contribuir para a estruturação do banco de dados geoestatísticos sobre os APLs de base mineral.

3. METODOLOGIA

O projeto APL Mineral Data apresentou diferentes fases metodológicas. A primeira corresponde a uma revisão bibliográfica e documental sobre os APLs de base mineral e com avaliação das bases de informações de fontes oficiais, tais como: Observatório Brasileiro de APL (ObAPL - GTP APL/ MDIC), CT Rede APL Mineral e Núcleos Estaduais.

Posteriormente, através da revisão bibliográfica elaborou-se um artigo com um quadro sobre os diferentes estudos no âmbito de APLs, totalizando 271, entre artigos nacionais e internacionais, teses e dissertações, entre outros.

E através da sistematização e harmonização das informações adquiridas, elaborou-se um primeiro questionário para coleta de dados primários a partir dos gestores dos APLs selecionados. Assim sendo, foram selecionados 115 contatos de 56 APLs de base mineral pertencentes a 21 Unidades Federativas em 2023.

Os contatos ocorreram via e-mail e telefone e posteriormente, aplicou-se o primeiro questionário para “Cadastro de Arranjos Produtivos Locais de Base Mineral do Comitê Temático Rede APL mineral”.

Em 2024, verificou-se a necessidade de adaptação e mudança metodológica que alterou a forma de contatar os APLs, o formato do questionário, e a realização de uma parceria com o SGB.

A partir das informações desse novo formulário, que este trabalho utilizará de informações gerais dos APLs, tais como: segmento produtivo, localização, governança, etapas de formalização mineral, formalização ambiental, trabalhista e fiscal, bem como dados socioeconômicos como número total de empregos diretos do APL, acesso a crédito ou financiamento, principal substância produzida, entre outros.

Outros indicadores que comporão as categorias são aqueles disponibilizados pela plataforma P3M, que possuem dados secundários de diferentes fontes, como por exemplo: população e informações socioeconômicas do IBGE; cadastro minerário e anuários minerais da ANM, entre tantos outros.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado do projeto APL Mineral Data propicia as seguintes informações e indicadores oriundos do formulário aplicado:

Segmento produtivo; Localidade (Região/ estado/ Municípios/ Cidade pólo); Site; Número de empresas que compõem o APL; Total de instituições de ensino; Associação (número e gênero); Cooperativa (número e gênero); Sindicato (número e gênero); Governança do APL; Instituições participantes; Etapa de formalização mineral; Etapa de formalização ambiental; Etapa trabalhista e Fiscal; Principais gargalos e desafios para o desenvolvimento do APL; Problemas relacionados ao desenvolvimento sustentável do APL; Número total de empregos diretos do APL; Número total de empregos indiretos; Atividades econômicas; Recebimento de política pública ou fomento governamental; Acesso a crédito ou financiamento; CNPJ; Atividade econômica principal e código CNAE; Atividades Econômicas secundárias e código CNAE; Principal substância produzida; Quantidade em toneladas produzidas; Outras substâncias produzidas pelo APL; Produtos produzidos e comercializados; Tipos de serviços ligados ao APL; Abrangência do mercado consumidor; Número de empresas associadas; Porte das empresas; Número de empresas por porte (MEI, ME, PP, MP, MGP, GP); Faixa de receita operacional bruta anual do APL; Faturamento anual total.

Os possíveis Indicadores que podem ser obtidos na plataforma P3M são: PIB; Renda Nominal mensal; IDH; Índice de Gini; Áreas populacionais urbanas; Densidade populacional; Alguns aspectos Territoriais (Limites); Divisão territorial; Economia Mineral (direitos minerários, estudos geoeconômicos estaduais, Avaliações de Potenciais Geoeconômico Regional /APGR); Infraestrutura (transportes, energia, e outros); Geologia, hidrogeologia; Hidrografia (Bacias Hidrográficas); Cobertura e Uso do Solo (zonas climáticas, uso, biomas, sítios arqueológicos); Áreas especiais (projetos de Assentamentos, terras indígenas, territórios quilombolas, unidades de conservação, Florestas, governança fundiária, cavidades naturais).

Assim, é possível conectar os dados primários coletados pelo formulário com os indicadores secundários disponíveis na plataforma P3M, como exemplificado na Tabela 1:

Tabela 1: Categorização dos dados primários e secundários.

Indicador Primário (Questionário)	Indicador Secundário (P3M)	Categoria
Localidade (municípios, cidade-polo)	Densidade populacional; Áreas populacionais urbanas; Divisão territorial	População
Número de empresas; Etapa trabalhista e fiscal; Gargalos para desenvolvimento do APL	PIB; Renda nominal mensal; Índice de Gini	Trabalho e Renda
Total de instituições de ensino	IDH (componente educação); Infraestrutura (se incluir unidades educacionais)	Educação
Segmento produtivo; Número de empresas; Cooperativas, associações e sindicatos	PIB; Economia Mineral; Estudo Geoeconômico Regional (APGR)	Economia
(De forma indireta por “gargalos e desenvolvimento sustentável”)	IDH (componente saúde); (Eventualmente) dados sobre acesso a infraestrutura	Saúde
Etapa de formalização ambiental; Problemas relacionados ao desenvolvimento sustentável do APL	Hidrografia; Uso e cobertura do solo; Áreas especiais	Meio Ambiente
Localidade; Instituições participantes	Áreas populacionais urbanas; Limites Territoriais; Divisão territorial	Território
Etapa de formalização mineral	Economia Mineral	Mineração

Exemplificando, ao cruzar dados como número de empresas e presença de instituições com a infraestrutura existente (energia, transporte) ou com restrições territoriais (terras indígenas, unidades de conservação), é possível avaliar como o APL se articula ou conflita com seu entorno, dessa forma, é possível fazer uma análise integrada mais articulada que pode revelar onde há, por exemplo, potencial mineral não explorado, gargalos de infraestrutura, renda concentrada, ou até mesmo déficit educacional, facilitando o planejamento de intervenções específicas conforme o contexto territorial. Pode-se observar na Tabela 2, de maneira ilustrativa, possíveis vínculos entre os dados primários, obtidos através do formulário, e os dados secundários, que podem ser observados na plataforma P3M.

Tabela 2: O Vínculo entre os dados primários e os dados secundários.

Indicador Primário (Questionário)	Indicador Secundário (P3M)	Possível Análise Integrada
Número de empresas no APL	PIB / Renda média mensal	Correlação entre dinamismo produtivo e renda regional
Etapas de formalização ambiental	Unidades de conservação / Bacias hidrográficas / Biomas	Verificação de conflitos e sinergias ambientais
Problemas de desenvolvimento sustentável	Uso do solo / Cobertura vegetal / Áreas especiais	Identificação de impactos ambientais e sociais do APL

5. CONCLUSÕES

A análise apresentada demonstra como pode ser importante a integração dos dados dos APLs em um sistema de informações estratégicas sobre geologia e economia mineral no Brasil. A articulação entre dados primários, coletados junto aos gestores locais, e os dados secundários disponíveis na plataforma P3M permite uma leitura mais abrangente dos territórios, identificando gargalos estruturais, oportunidades de desenvolvimento e possíveis conflitos com aspectos ambientais ou socioeconômicos. Essa integração fortalece o planejamento e a formulação de políticas públicas mais eficazes, sensíveis às especificidades regionais, além de contribuir para a transparência e a consolidação de um banco de dados geoestatístico com os dados dos APLs de base mineral. Com isso, o projeto avança na construção de um instrumento estratégico para a gestão territorial e o fomento a cadeias produtivas sustentáveis no setor mineral brasileiro.

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 aos pesquisadores do NetMin pela colaboração.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

FERNANDES, F.R.C.; ENRÍQUEZ, M.A.R.S.; ALAMINO, R.C.J. **RECURSOS MINERAIS & Sustentabilidade Territorial**. v.2. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: CETEM/MCTI, 2011. p.1-14.

SILVA, R.E.C.; PEITER, C.C.; VIDAL, F.W.H. **A Rede APLMineral e o CETEM**. Em: III Jornada do Programa de Capacitação Interna, 3, 2013, Rio de Janeiro. Brasil: Rio de Janeiro, 2013. p.1.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL (SGB). Plataforma P3M oferece subsídios para pesquisa, investimentos, exploração mineral e políticas públicas. Disponível em: <https://www.sgb.gov.br/w/plataforma-p3m-oferece-subsidios-para-pesquisa-investimentos-exploracao-mineral-e-politicas-publicas>. Acesso em: 24 jul. 2025.

OBSERVATÓRIO BRASILEIRO DE APL (ObAPL - GTP APL/ MDIC). Quem são os APLs brasileiros. Disponível em: <https://www.gov.br/empresas-e-negocios/pt-br/portais-desconhecidos/observatorioapl/apls-brasileiros>. Acesso em: 30 jul. 2025.

OBSERVATÓRIO BRASILEIRO DE APL (ObAPL - GTP APL/ MDIC). Núcleos estaduais. Disponível em: <https://www.gov.br/empresas-e-negocios/pt-br/portais-desconhecidos/observatorioapl/nucleos-estaduais>. Acesso em: 30 jul. 2025.

CT Rede APL mineral. CT Rede APL mineral. Disponível em: http://redeaplmineral.org.br/?page_id=3647. Acesso em: 30 jul. 2025.

ESTUDO ESTATÍSTICO DA PRODUÇÃO DE ROCHAS AGLOMERADAS: ANÁLISE EXPERIMENTAL DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS

STATISTICAL STUDY OF AGGLOMERATED STONES PRODUCTION: EXPERIMENTAL ANALYSIS OF OPERATIONAL VARIABLES

Lahís Menon de Almeida

Aluna de Graduação da Engenharia de Minas, 10º período
Instituto Federal do Espírito Santo - IFES
Período PIBITI/CETEM: setembro de 2024 a agosto de 2025
lahismenon18@gmail.com

Leonardo Luiz Lírío da Silveira

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

Mariane Costalonga de Aguiar

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

Rondinelli Moulin Lima

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

RESUMO

O setor de rochas ornamentais no Brasil possui expressiva relevância econômica e destaque no cenário internacional, impulsionado por sua diversidade geológica e qualidade dos materiais. No entanto, o aumento da produção intensifica a geração de resíduos, especialmente durante o corte e beneficiamento dos blocos. Neste contexto, o objetivo com este trabalho foi realizar um estudo estatístico experimental voltado à produção de rochas aglomeradas a partir de resíduos de rochas ornamentais, utilizando o método de vibro-termo-compressão a vácuo e posteriormente analisar o efeito de variáveis operacionais. Foram avaliadas as influências das variáveis operacionais – temperatura, tempo e pressão – nas propriedades físicas e mecânicas do material, como densidade, absorção de água, porosidade e resistência à flexão. Com base em um planejamento composto central (PCC), foi adotado 16 combinações experimentais. Dentre as formulações avaliadas, a rocha correspondente à combinação 12 apresentou o melhor desempenho, com alta densidade aparente 2251,53 kg/m³, baixa porosidade (0,44%) e absorção de água (0,19%), além de expressiva resistência à flexão 29,27 MPa. Esses resultados demonstram forte correlação entre a estrutura física compacta e o comportamento mecânico, evidenciando a importância do controle das variáveis operacionais no processo produtivo. A aplicação do planejamento estatístico foi fundamental para identificar a combinação ideal de parâmetros, possibilitando otimização de desempenho e maior eficiência no uso de resíduos.

Palavras chave: Rochas aglomeradas, vibro-termo-compressão a vácuo, planejamento composto central (PCC).

ABSTRACT

The Brazilian ornamental stone sector enjoys significant economic importance and international prominence, driven by its geological diversity and material quality. However, increased production intensifies waste generation, especially during the cutting and processing of blocks. Therefore, the objective of this study was to conduct an experimental statistical study on the production of agglomerated stones from ornamental stone waste using the vacuum vibro-thermal compression method and subsequently analyze the effect of operational variables. The influence of operational variables – temperature, time, and pressure – on the material's

physical and mechanical properties, such as density, water absorption, porosity, and flexural strength, was evaluated. Based on a central composite design (CCP), 16 experimental combinations were adopted. Among the formulations evaluated, the stone corresponding to combination 12 performed best, with a high apparent density of 2251.53 kg/m³, low porosity (0.44%) and water absorption (0.19%), and significant flexural strength of 29.27 MPa. These results demonstrate a strong correlation between the compact physical structure and mechanical behavior, highlighting the importance of controlling operational variables in the production process. The application of statistical planning was essential to identify the ideal combination of parameters, enabling performance optimization and greater waste utilization efficiency.

Keywords: Agglomerated stones, vacuum vibro-thermal compression, central composite planning (CCP).

1. INTRODUÇÃO

O Brasil ocupa posição de destaque no comércio internacional de rochas ornamentais, impulsionado por sua variedade geológica e pelas características estéticas e físicas dos materiais. Esse protagonismo tem se intensificado nos últimos anos, refletindo nos dados recentes de exportação, que no 1º quadrimestre somaram US\$ 459,1 milhões, com incremento de respectivamente 19,5% frente ao mesmo período de 2024, com os Estados Unidos e a China entre os principais mercados consumidores. Tais resultados reforçam a importância econômica do setor e evidenciam a necessidade de avanços tecnológicos que permitam conciliar eficiência produtiva, aproveitamento de resíduos e menor impacto ambiental (ABIROCHAS, 2025).

Em contrapartida, o aumento na demanda por rochas ornamentais acarreta a geração expressiva de resíduos, decorrente do baixo aproveitamento volumétrico do material durante os processos de corte e beneficiamento. Dessa perda, 40% é o volume perdido do bloco de rocha durante o corte com serras multifios, dos quais 14% são de rocha de grande porte e 26% são partículas finas, designadas de finos do beneficiamento de rochas ornamentais (FiBRO) compostas de água e pó de pedra (CASTILHO et al., 2024).

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 (ALMEIDA; GADIOLI; AGUIAR, 2024). Além disso, a industrialização envolve um alto controle de qualidade das matérias primas, resultando em um produto final de cores homogêneas, baixa porosidade e excelente resistência mecânica. (LEE et al., 2008).

Com o aumento da utilização dos materiais artificiais no mercado brasileiro, torna-se essencial a realização de estudos que validem tecnicamente sua eficiência e viabilidade produtiva. Nesse contexto, investigações estatísticas aplicadas à produção de rochas aglomeradas tornam-se estratégicas para compreender como variáveis operacionais, como temperatura, tempo e pressão de compactação, influenciam diretamente nas propriedades finais do material. A produção da rocha aglomerada conduzida por meio do método de vibro-termo-compressão a vácuo, por exemplo, permite avaliar o comportamento dos compósitos em diferentes condições, contribuindo para o desenvolvimento de parâmetros que favoreçam a padronização da produção e assegurem a qualidade do produto final.

2. OBJETIVO

O objetivo com este trabalho foi realizar um estudo estatístico experimental voltado à produção de rochas aglomeradas a partir de resíduos de rochas ornamentais, utilizando o método de vibro-termo-compressão a vácuo e posteriormente analisar o efeito de variáveis operacionais.

3. METODOLOGIA

3.1. Material Utilizado

Para a fabricação das rochas aglomeradas, foi utilizado como agregado natural o resíduo de Quartzito, denominado comercialmente como Verde Amazonico, proveniente do beneficiamento primário (esquadrejamento de blocos). O material foi submetido ao processo de britagem (britador de mandíbulas), moagem (moinho de rolos) e peneiramento, sendo classificado em três faixas granulométricas: partículas grossas (2,38 mm a 2,00 mm), médias (2,00 mm a 0,063 mm) e finas (diâmetro inferior a 0,063 mm).

3.2. Produção das Rochas

As rochas foram produzidas, sendo 90% em peso de agregado natural de resíduo de quartzito, onde (55,56% de partículas grossas, 22,78% de partículas médias e 21,66% de partículas finas) e 10% de resina Epóxi. As proporções utilizadas do resíduo foram calculadas por meio de uma programação linear aplicada no método Simplex Lattice. (MARDEGAN; GADIOLI; AGUIAR, 2024).

O resíduo foi colocado em um recipiente e posteriormente, foi despejada a resina para o processo de homogeneização. A massa foi introduzida em um molde de 200 x 200 mm e levada a uma prensa de vibro-termo-compressão a vácuo. Após as placas serem compreendidas 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 uma temperatura de 60°C. Após a pós-cura as rochas passaram por um processo de acabamento final, onde foram levigadas.

3.3. Condições Operacionais

Para avaliar a influência das condições operacionais, foi utilizado um planejamento composto central (PCC). Os PCCs são planejamentos de primeira ordem com adição de pontos axiais (pontos alfas) para permitir uma estimativa dos parâmetros de uma superfície de segunda ordem. São avaliados 5 níveis: $-\alpha$, -1 , 0 , $+1$ e $+\alpha$. No total foram realizadas 16 combinações experimentais sendo 2 repetições no ponto central. A Tabela 1 apresenta os valores experimentais utilizados para cada um desses níveis.

Tabela 1: Valores experimentais.

	Combinações Experimentais				
	$-\alpha$	-1	0	$+1$	$+\alpha$
Temperatura (°C)	46,36	60	80	100	113,63
Pressão (MPa)	1,17	3,67	7,35	11,03	13,48
Tempo (min)	9,77	20	35	50	60

3.4. Ensaios de Caracterização

Foram realizados os ensaios de Índices Físicos: 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 utilizados corpos de prova com dimensões de 200 mm x 50 mm e espessura conforme os métodos de produção na rocha que obteve melhor desempenho em relação aos ensaios de Índices Físicos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Combinações Experimentais

A Tabela 2 apresenta os resultados das combinações experimentais realizadas por meio do planejamento composto central (PCC) e Índices Físicos das rochas aglomeradas produzidas.

Tabela 2: Combinações experimentais e Índices Físicos das rochas aglomeradas.

	Planejamento Composto Central			Índices Físicos		
	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Tempo (min)	Densidade (kg/m³)	Absorção de Água (%)	Porosidade (%)
1	60	3,67	20	2022,50 ± 42,34	0,52 ± 0,11	1,12 ± 0,30
2	60	3,67	50	2072,03 ± 66,12	0,38 ± 0,05	0,79 ± 0,11
3	60	11,03	20	2124,99 ± 132,68	0,76 ± 0,11	1,54 ± 0,24
4	60	11,03	50	2190,51 ± 28,43	0,22 ± 0,04	0,49 ± 0,11
5	100	3,67	20	2086,07 ± 63,11	0,34 ± 0,08	0,67 ± 0,17
6	100	3,67	50	2081,12 ± 73,83	0,32 ± 0,06	0,66 ± 0,13
7	100	11,03	20	2241,74 ± 61,73	0,31 ± 0,07	0,64 ± 0,19
8	100	11,03	50	2236,76 ± 57,62	0,61 ± 0,19	1,64 ± 0,27
9	46,3	7,35	35	2110,16 ± 35,88	0,35 ± 0,05	0,74 ± 0,11
10	113,6	7,35	35	2155,21 ± 36,75	0,39 ± 0,12	0,78 ± 0,21
11	80	1,17	35	1977,27 ± 87,84	0,57 ± 0,07	1,20 ± 0,21
12	80	13,48	35	2251,53 ± 43,75	0,19 ± 0,05	0,44 ± 0,13
13	80	7,35	9,77	2131,91 ± 172,63	0,27 ± 0,08	0,55 ± 0,17
14	80	7,35	60	2143,92 ± 45,34	0,34 ± 0,08	0,71 ± 0,26
15 (C)	80	7,35	35	2137,86 ± 52,50	0,26 ± 0,07	0,53 ± 0,18
16 (C)	80	7,35	35	2155,47 ± 62,74	0,27 ± 0,07	0,58 ± 0,14

A composição 12, com temperatura de 80°C, pressão de 13,48 MPa e tempo de 35 min, mostrou-se a mais eficiente na compactação do compósito. Esse conjunto de condições operacionais levou à formação de uma estrutura mais densa e com melhor distribuição interna dos agregados, o que justifica o seu desempenho superior.

Portanto, a escolha da composição 12 como a melhor baseia-se em critérios técnicos, alinhados com normas da área e com o objetivo de produzir um material com alta qualidade física e mecânica.

4.2. Caracterização Tecnológica

A Figura 1 apresenta os resultados de Índices Físicos e Resistência à Flexão da rocha aglomerada produzida com maior desempenho (composição 12).

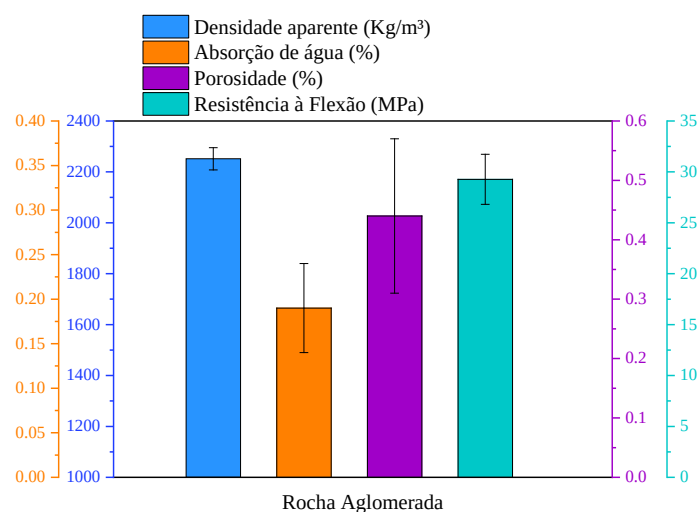


Figura 1: Rocha aglomerada produzida com maior desempenho.

A análise experimental das rochas aglomeradas produzidas a partir do planejamento composto central (PCC) evidenciou variações significativas nas propriedades físicas e mecânicas em função das combinações das variáveis operacionais. Dentre as 16 formulações avaliadas, a Rocha 12 apresentou o melhor desempenho, destacando-se nos resultados de densidade aparente, porosidade, absorção de água e resistência à flexão.

Com uma densidade aparente média de 2251,53 kg/m³, essa formulação indicou uma estrutura interna mais compacta, o que contribui diretamente para a redução da porosidade aparente (0,44%) e da absorção de água (0,19%), ambas entre as menores registradas no estudo. Esses resultados sugerem uma eficiente distribuição e compactação dos agregados na matriz, resultando em menor volume de vazios e maior integridade estrutural.

Esse comportamento físico refletiu-se diretamente no desempenho mecânico, evidenciado pela resistência à flexão de 29,27 MPa. Esse valor é considerado elevado para compósitos do tipo aglomerado e reforça a correlação entre baixa porosidade e absorção com alta resistência mecânica, conforme descrito. Em materiais compósitos, a presença de vazios atua como pontos de fragilidade que favorecem o surgimento de fissuras e fraturas sob esforço mecânico (CALLISTER; RETHWISCH, 2014). Assim, a estrutura mais densa e menos porosa da Rocha 12 favorece a distribuição uniforme de tensões internas, aumentando sua capacidade de suportar esforços de flexão.

Dessa forma, os dados demonstram que o controle preciso das variáveis operacionais impacta diretamente a qualidade final do produto, e que a integração entre as análises físicas e mecânicas é fundamental para compreender o comportamento das rochas aglomeradas. A formulação 12 destaca-se, portanto, como a mais equilibrada e eficiente dentro do conjunto avaliado, sendo um ponto de referência para formulações futuras que busquem alto desempenho físico-mecânico.

5. CONCLUSÕES

A realização deste estudo estatístico demonstra-se essencial para a avaliação criteriosa das propriedades físicas e mecânica das rochas aglomeradas produzidas por meio do plano composto central (PCC). A análise dos ensaios de caracterização tecnológica permite identificar, com embasamento quantitativo, a combinação mais eficiente entre as variáveis operacionais, representada pela rocha 12, que apresentou o melhor desempenho, evidenciado por alta densidade aparente, baixa porosidade, menor absorção de água e excelente resistência à flexão.

A correlação positiva entre os índices físicos e o desempenho mecânico destaca a importância do controle dos parâmetros de produção, já que formulações mais compactas e menos porosas resultam em maior integridade estrutural e resistência mecânica. Dessa forma, este estudo contribui significativamente para o avanço na formulação de compósitos à base de resíduos minerais, evidenciando caminhos promissores para o desenvolvimento de materiais com alto desempenho técnico e potencial de aplicação.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (processo 143529/2024-2), pelo apoio financeiro e bolsa concedida. Expresso minha gratidão à Mariane Costalonga de Aguiar e Rondinelli Moulin Lima pelo apoio inestimável e orientação ao longo deste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. Exportações e importações brasileiras de rochas ornamentais no 1º quadrimestre de 2025.

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 água, 2013.

AENOR – Asociación Española de Normalización y Certificación. UNEEM 14617 - Piedra aglomerada. Métodos de ensayo. Parte 2: Determinación de la resistencia a flexión, 2016.

ALMEIDA, L.M.; GADIOLI, M.C.B.; AGUIAR, M.C. Variabilidade de resíduos e resinas na produção sustentável de rochas aglomeradas: Uma análise dos processos e ensaios de caracterização. In: XXXII Jornada de Iniciação Científica e VIII Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, 2024.

MARDEGAN, B.; GADIOLI, M.C.B.; AGUIAR, M.C. Aplicação da rede simplex na produção de rochas aglomeradas com resíduos de quartzito e resina epóxi. In: XXX I Jornada de Iniciação Científica e VII Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, 2023.

CALLISTER, W.D.; RETHWISCH, D.G. Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

CASTILHO, E.D.F.; GADIOLI, M.C.B.; AGUIAR, M.C.; AGRIZZI, C.P.; FONTES, V.C.M.; AZEVEDO, A.R.G. Comparative analysis of the technological properties of natural and agglomerated stones in epoxy matrix. *Journal of Materials Research and Technology - JMR&T*, v. 31, p. 3149-3159, 2024.

LEE, M.Y.; KO, C.H.; CHANG, F.C.; LO, S.L.; LIN, J.D.; SHAN, M.Y.; LEE, J.C. Artificial stone slab production using waste glass, stone fragments and vacuum vibratory compaction. *Cement & Concrete Composites*, v. 30, p. 583-587, 2008.

DORMENTES FERROVIÁRIOS CONSTITUIDOS DE RESINA DE MAMONA E RESÍDUO DE ACIARIA

RAILWAY SLEEVES MADE OF CASTOR BEAN RESIN AND STEEL MILL WASTE

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

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

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

RESUMO

A indústria siderúrgica brasileira gera anualmente grandes volumes de resíduos, como carepas, escórias e poeiras de aciaria, que, quando não destinados adequadamente, representam riscos ambientais significativos. Diante desse cenário, o aproveitamento desses subprodutos em novos materiais vem ganhando destaque como estratégia de sustentabilidade e economia circular. Este trabalho propõe a produção de dormentes ferroviários por meio da incorporação de resíduos de aciaria como carga mineral em matriz de resina de mamona, um polímero de origem renovável. A proposta alia o reaproveitamento de rejeitos industriais ao uso de matérias-primas naturais, reduzindo o impacto ambiental da infraestrutura ferroviária. Foram desenvolvidas formulações contendo diferentes proporções de resíduos e avaliadas quanto às propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas. Os resultados demonstraram que a adição de até 60% de resíduo de aciaria melhora a resistência mecânica, mantendo a estabilidade térmica e dimensional, evidenciando o potencial técnico e sustentável do material.

Palavras-chave: Resíduos de aciaria, resina de mamona, dormentes de ferrovia.

ABSTRACT

The Brazilian steel industry annually generates large volumes of waste, such as mill scale, slag, and dust, which, if not properly managed, pose significant environmental risks. In this context, the reuse of such by-products in new materials has emerged as a sustainable and circular economy strategy. This study proposes the production of railway sleepers through the incorporation of steelmaking residues as a mineral filler in a castor oil-based resin matrix – a renewable polymer. This approach combines the reuse of industrial waste with the use of natural raw materials, minimizing the environmental footprint of railway infrastructure. Different formulations were developed and evaluated for mechanical, thermal, and morphological properties. Results showed that the addition of up to 60% steelmaking waste improves mechanical performance while maintaining thermal and dimensional stability, highlighting the material's technical and sustainable potential.

Keywords: Steel mill waste, castor oil resin, railway sleepers.

1. INTRODUÇÃO

A siderurgia configura-se como uma das atividades industriais que mais geram resíduos sólidos no Brasil, destacando-se as carepas e escórias de aciaria como subprodutos significativos dos processos de fabricação e beneficiamento do aço. Quando descartados sem tratamento ou estratégias de reaproveitamento, esses resíduos podem causar impactos ambientais relevantes, como a contaminação do solo e da água, além de demandarem grandes áreas para disposição final.

Apesar disso, esses materiais apresentam potencial de reutilização devido à sua composição rica em óxidos metálicos, como Fe_2O_3 e SiO_2 , o que os torna candidatos promissores para uso como carga em materiais compósitos, contribuindo tanto para o aprimoramento de propriedades mecânicas quanto para a sustentabilidade ambiental (ZACUL, 2022).

No setor ferroviário, os dormentes tradicionais, como os de madeira tratada com produtos tóxicos e os de concreto, enfrentam desafios quanto à durabilidade, ao custo e aos impactos ambientais. Por isso, cresce o interesse por alternativas sustentáveis que possam substituir esses materiais sem comprometer o desempenho estrutural da via férrea (CDURAN et al., 2025).

Neste contexto, propõe-se o uso de resíduos de aciaria (BRITO, 2021) incorporados a uma matriz polimérica de origem renovável, como a resina de mamona (SOUZA, 2020), para a fabricação de dormentes ferroviários. Derivada da planta *Ricinus communis*, a resina é biocompatível, não tóxica e apresenta boa rigidez e estabilidade mecânica após a cura (SILVA, et al., 2019), sendo uma opção interessante para compósitos reforçados com resíduos industriais.

A sinergia entre o resíduo rico em óxidos metálicos e a matriz vegetal possibilita o desenvolvimento de dormentes mais sustentáveis e resistentes, ao mesmo tempo em que promove a valorização de rejeitos industriais e a redução da pressão sobre recursos naturais não renováveis, contribuindo para uma infraestrutura ferroviária mais eficiente e ambientalmente responsável (SILVA et al., 2023).

2. OBJETIVO

Desenvolver dormentes ferroviários sustentáveis, a partir da incorporação de resíduos de aciaria como carga mineral em uma matriz de resina de mamona, avaliando suas propriedades mecânicas e estruturais, com vistas à aplicação em trilhos ferroviários e promoção da economia circular.

3. METODOLOGIA

Os resíduos de aciaria utilizados neste estudo foram cedidos por uma usina siderúrgica estadual. Os resíduos foram devidamente separados e processados até atingirem uma granulometria inferior a 150 μm . A composição química do material foi previamente caracterizada e fornecida pela própria usina. Como matriz polimérica, foi empregada uma resina poliuretana à base de óleo de mamona. A partir dela, foram desenvolvidas formulações contendo 10, 20, 30, 50, 60 e 70% em massa de resíduo de aciaria. A homogeneização das misturas foi realizada manualmente, seguida de moldagem em formas de silicone e cura em temperatura ambiente por 48 horas. Por fim, para a caracterização das amostras obtidas, foram realizados ensaios mecânicos de compressão conforme as normas ASTM, além de testes de dureza e cor e brilho, com o objetivo de avaliar as propriedades mecânicas e estéticas dos compósitos formulados. Os compósitos foram submetidos à câmaras de alterabilidade que simularam a ação dos raios-UV, salinidade, umidade e SO_2 , sendo avaliadas posteriormente os compósitos pelos mesmos ensaios e água residual por ICP-Plasma.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 estão apresentados os resultados de dureza das formulações contendo diferentes teores de resíduo de aciaria. Observa-se que as amostras com 10% e 20% apresentaram elevados valores de dureza, indicando boa integração entre a matriz polimérica e a carga mineral nesses teores mais baixos. Entretanto, nas formulações com 30% e 50%, houve uma queda perceptível nos valores, o que pode ser atribuído à sedimentação do resíduo durante o processo de cura. Essa má homogeneização resulta em regiões com concentração desigual de partículas, comprometendo a resistência superficial do compósito.

Por outro lado, a amostra com 60% de resíduo apresentou um desempenho superior, com recuperação significativa da dureza. Esse resultado indica que, nesse teor, houve um restabelecimento da homogeneidade da mistura entre resina e resíduo, permitindo uma distribuição mais uniforme das partículas e, conseqüentemente, melhor resistência mecânica superficial. Ressalta-se que o desempenho da formulação com 60% foi notavelmente positivo, demonstrando potencial para aplicações que exigem boa dureza e integridade estrutural.

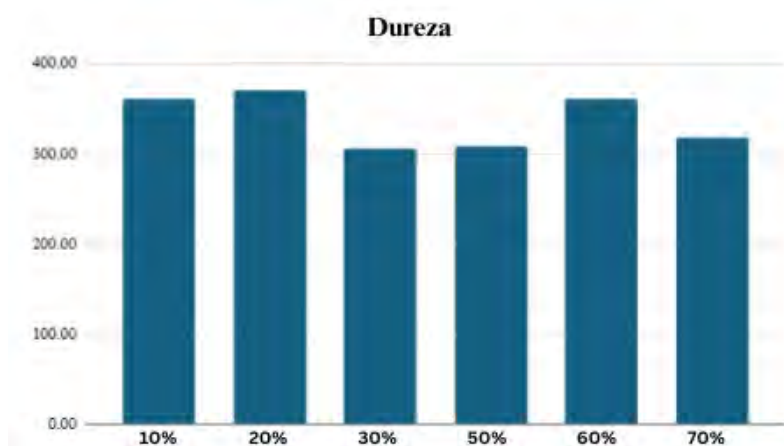


Figura 1: Dureza nas amostras 10% - 70%.

Na Tabela 1 são apresentados os resultados médios dos parâmetros de cor (L^* , a^* , b^*) e brilho (G) das formulações com diferentes teores de resíduo de aciaria. Observa-se uma redução dos valores de L^* com o aumento da carga, indicando escurecimento progressivo das amostras, embora todas mantenham tonalidades dentro da faixa de cinza.

Os valores de a^* e b^* se mantiveram baixos e com pouca variação, reforçando a neutralidade cromática das amostras. Já o brilho (G) apresentou queda conforme o teor de resíduo aumentou, com destaque para os teores de 20% e 10%, que exibiram os maiores valores.

Tabela 1: Avaliação colorimétrica das amostras.

Média	L	a	b	G
10%	32.08	1.49	3.87	6.18
20%	33.92	1.62	3.99	7.4
30%	31.83	1.37	2.58	5.6
50%	30.53	1.72	2.73	3.2
60%	29.70	1.57	2.10	2.3
70%	28.24	1.57	2.07	1.99

Na Tabela 2 são apresentados os valores médios de tensão de ruptura e deslocamento até a falha das formulações contendo diferentes teores de resíduo de aciaria. Observa-se que a formulação com 60% de resíduo apresentou um dos melhores desempenhos mecânicos, com valor de tensão de ruptura de 1,885 kgf/mm², muito próximo do valor máximo observado (1,905 kgf/mm² na amostra com 10%). Esse resultado é especialmente relevante considerando a alta proporção de resíduo incorporado, o que evidencia uma boa compatibilidade entre a matriz polimérica e o resíduo nesse teor.

As formulações com 10% e 30% também apresentaram bons resultados de resistência, enquanto as amostras com 50% e 70% apresentaram os menores valores de tensão de ruptura, indicando que nesses teores houve maior dificuldade de homogeneização, com possível formação de regiões frágeis dentro do compósito.

Na Figura 2 são apresentadas as curvas de força em função do deslocamento, nas quais se confirma o bom desempenho da formulação com 60%, que apresenta uma resposta mecânica consistente, com boa absorção de carga até a ruptura. O deslocamento até a falha variou de forma discreta entre as formulações, oscilando entre 27,15 mm e 28,75 mm, sem indicar influência significativa do teor de resíduo sobre esse parâmetro específico.

Tabela 2: Tensão de ruptura e deslocamento das amostras.

Médias	10%	20%	30%	50%	60%	70%
Tensão Ruptura	1.905	1.805	1.9	1.585	1.885	1.75
Desloc.(mm)	27.15	28.185	27.78	27.835	27.795	28.75

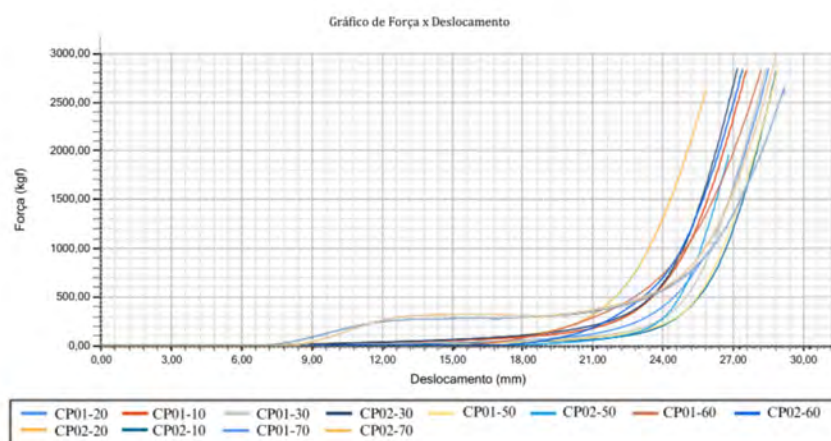


Figura 2: Curvas força x deslocamento das amostras.

Em relação aos ensaios de alterabilidade não foram observadas alterações mecânicas ou colorimétricas nos compósitos, indicando a alta resistência do material frente às intempéries. Além disso, as águas recolhidas nos ensaios não identificaram a presença de metais pesados que pudessem se desprender do compósito e ser considerado um problema ambiental.

5. CONCLUSÕES

Os dormentes desenvolvidos com resíduos de aciaria e resina de mamona apresentaram desempenho técnico satisfatório, com boas propriedades mecânicas e estabilidade em diferentes condições. O estudo demonstra ser uma alternativa tecnicamente viável e ambientalmente relevante, ao incorporar elevadas quantidades de resíduos industriais que seriam descartados, aliados ao uso de uma matriz polimérica de origem renovável.

Entre as formulações testadas, a com 60% de resíduo destacou-se por aliar alta carga de material reaproveitado com bom desempenho mecânico, configurando-se como a composição mais promissora para futuras aplicações.

Por fim, em relação aos ensaios de alterabilidade não foram observadas alterações mecânicas ou colorimétricas nos compósitos, indicando a alta resistência do material frente às intempéries. Além disso, as águas recolhidas nos ensaios não identificaram a presença de metais pesados que pudessem se desprender do compósito e ser considerado um problema ambiental.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CETEM pela infraestrutura laboratorial e ao CNPq pela bolsa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRITO, M.M. et al. (2021). Aplicações de resíduos da siderurgia em materiais de construção. *Revista Materiais e Sustentabilidade*, 6(1), 34-44.

CDuran, A.J.F.P., LYRA, G.P., CAMPOS FILHO, L.E. et al. (2025). The Use of Castor Oil Resin on Particleboards: A Systematic Performance Review and Life Cycle Assessment. *Sustainability*, 17(8), 3609.

FILHO, R.; MAIA, W.M. Gerenciamento dos resíduos sólidos gerados na aciaria LD. 2011. 61 f. Monografia (Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011..

SILVA, F.A.; VALDÉS, S.; OLIVEIRA, J C.; COSTA, D.; GUERRERO MARTIN, C.A. (2023). Production of Biodegradable Polymeric Composites with the Addition of Waste. *Materials*, 16(18), 6305.

SILVA, R.C. et al. (2019). Caracterização de resinas vegetais para aplicação em compósitos estruturais. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 29(3), e2019023.

SOUZA, A.L. et al. (2020). Potencial da resina de mamona em substituição a matrizes poliméricas sintéticas. *Revista de Materiais Renováveis*, 8(4), 102-112.

ZANCUL, E.S. et al. (2022). Compósitos sustentáveis para infraestrutura ferroviária. *Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia de Materiais*, 13(2), 778-789.

CARACTERIZAÇÃO DAS PEÇAS ARQUEOLÓGICAS ENCONTRADAS NO PALÁCIO DE SÃO CRISTÓVÃO APÓS O INCÊNDIO

CHARACTERIZATION OF ARCHAEOLOGICAL ARTIFACTS RECOVERED FROM THE PALÁCIO DE SÃO CRISTÓVÃO AFTER THE FIRE

Leila Sabrina Fazolato de Aguiar

Aluna de Graduação de Conservação e Restauração de Bens Móveis Culturais
8º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)
Iniciação Científica, abril de 2025 até a data atual
sfazolato.aguiar@gmail.com

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

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

Rosana Elisa Coppedê Silva

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

Giovanna Oliveira Consoli

Orientadora, Química.
goconsoli@gmail.com

RESUMO

O Palácio de São Cristóvão, situado na Quinta da Boa Vista, na cidade do Rio de Janeiro, possui grande relevância histórica, arquitetônica e cultural, sendo um dos principais marcos do patrimônio nacional. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi realizar a caracterização de amostras arqueológicas descobertas no subsolo durante o processo de reconstrução do palácio após incêndio ocorrido em 2018, a fim de identificar os materiais constituintes e contribuir para o entendimento histórico e técnico dessas peças. Para isso, foram realizados ensaios de Fluorescência de Raios-X (FRX), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS), dureza superficial, colorimetria e índices físicos. As amostras arqueológicas foram divididas em duas categorias distintas, de acordo com sua composição material: cerâmica ou gesso. As cerâmicas apresentaram elevada dureza (média de 640 HLD), menor porosidade e composição rica em SiO_2 e Al_2O_3 , com fases como quartzo, mulita e cristobalita, indicativas de queima em altas temperaturas. Já as amostras de gesso, formadas predominantemente por gipsita, revelaram alta porosidade, absorção de água (30,96%) e menor dureza (110–150 HLD), características que demandam atenção em sua conservação. A análise colorimétrica demonstrou distinções visuais relevantes entre os materiais. Sendo assim, este trabalho não apenas atende aos objetivos propostos, como também oferece subsídios técnicos relevantes para a formulação de medidas preventivas, orientando ações de restauração e conservação.

Palavras-chave: Museu Nacional, caracterização arqueológica, análise química, análise mineralógica, conservação do patrimônio.

ABSTRACT

The São Cristóvão Palace, located in Quinta da Boa Vista in the city of Rio de Janeiro, is of great historical, architectural, and cultural significance, being one of the main landmarks of the national heritage. Therefore, the objective of this study was to characterize archaeological samples collected during the palace's reconstruction process, with the aim of identifying the constituent materials and contributing to the historical and technical understanding of these

pieces. For this purpose, X-ray Fluorescence (XRF), X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDS), surface hardness, colorimetry, and physical indices analyses were conducted. The archaeological samples were divided into two distinct categories according to their material composition: ceramics or plaster. The ceramics showed high hardness (average of 640 HLD), lower porosity, and a composition rich in SiO_2 and Al_2O_3 , with mineral phases such as quartz, mullite, and cristobalite, indicative of firing at high temperatures. The plaster samples, predominantly composed of gypsum, exhibited high porosity, water absorption (30.96%), and lower hardness (110–150 HLD), characteristics that require careful attention in their conservation. Colorimetric analysis showed significant visual differences between the materials. Thus, this study not only meets its proposed objectives but also provides important technical support for the development of preventive conservation strategies, guiding restoration and conservation actions.

Keywords: National Museum, archaeological characterization, chemical analysis, mineralogical analysis, heritage conservation.

1. INTRODUÇÃO

O Palácio de São Cristóvão, situado na Quinta da Boa Vista, no bairro de São Cristóvão, Rio de Janeiro, é um marco arquitetônico e histórico de grande relevância para o Brasil. Originalmente construído entre os anos de 1803 e 1809, foi residência da família real portuguesa até a Proclamação da República em 1889. Em 1892, o edifício passou a abrigar o Museu Nacional, fundado em 1818 por Dom João VI como Museu Real. Durante o século XX, o palácio foi submetido a várias reformas e intervenções estruturais para adequação museológica e preservação do acervo, sem que houvesse descaracterização significativa de sua arquitetura original (DANTAS, 2007).

No dia 2 de setembro de 2018, o Museu Nacional sofreu um incêndio de grandes proporções que destruiu parte considerável do seu acervo. Os esforços posteriores de resgate e conservação do patrimônio foram intensos, demandando o trabalho conjunto de profissionais multidisciplinares (CUNHA, 2018). Durante o processo de recuperação, a equipe de arqueologia do Museu Nacional identificou peças arqueológicas sob o antigo piso do Bloco 2 do museu, revelando artefatos históricos até então desconhecidos (Figura 1).



Figura 1: Localização das peças arqueológicas no Palácio de São Cristóvão.

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo realizar uma caracterização tecnológica das peças arqueológicas encontradas sob o piso do Palácio de São Cristóvão durante as escavações realizadas no processo de resgate e reconstrução após o incêndio de 2018.

3. METODOLOGIA

3.1. Amostragem

Foram avaliadas um conjunto de aproximadamente mil amostras arqueológicas provenientes das escavações realizadas no edifício do Palácio de São Cristóvão. Essas amostras foram cedidas pelo Museu Nacional para fins de análise científica, com ênfase em procedimentos não destrutivos. No entanto, com autorização prévia, foram retirados pequenos fragmentos de algumas dessas amostras para a realização de ensaios destrutivos, a fim de aprofundar a caracterização química e mineralógica dos materiais. Para facilitar a identificação e o controle das informações ao longo do estudo, todas as amostras foram separadas, numeradas e catalogadas sistematicamente.

3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV/EDS

A composição química das amostras foi analisada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia (MEV/EDS). Utilizou-se o equipamento TM3030Plus da marca Hitachi, acoplado ao espectrômetro EDS Bruker, modelo Quantax 70, operando a 15 kV.

3.3. Análise Química e Mineralógica

A composição mineralógica das amostras foi determinada por meio da técnica de Difração de Raios X (DRX), a qual permite a identificação de fases cristalinas com base no padrão de difração característico de cada mineral. Já a composição química foi obtida por Fluorescência de Raios X (FRX), técnica analítica que possibilita a detecção e quantificação semiquantitativa dos elementos presentes nas amostras.

3.4. Determinação da Dureza

O ensaio, não destrutivo, foi realizado com o auxílio de um durômetro eletrônico portátil do modelo *Equotip 3* da marca *Proceq*, com sonda tipo D. O número de medição foi estabelecido de acordo com o tamanho de cada amostra, sendo o mínimo 10 e o máximo 25.

3.5. Determinação dos Padrões Colorimétricos

A análise colorimétrica e de brilho foi realizada com o uso de um colorímetro portátil Guide Sphere Gloss, da marca BYK, permitindo a obtenção dos parâmetros de cor conforme o sistema CIELAB, além dos valores de brilho expressos em gloss units (GU).

3.6. Índices Físicos

A determinação da porosidade e da absorção de água das amostras foi realizada conforme os procedimentos descritos na norma ABNT NBR 15845:2015 - Parte 2.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Amostras

As amostras foram, inicialmente, submetidas a um cuidadoso processo de limpeza, com o objetivo de remover incrustações e resíduos de solo, garantindo assim a visibilidade das superfícies e a confiabilidade das análises subsequentes. Este procedimento foi realizado utilizando técnicas adequadas de conservação preventiva, de modo a preservar a integridade físico-química dos materiais.

Durante essa etapa preparatória, foi possível observar que alguns fragmentos apresentavam características compatíveis entre si, tais como semelhanças na textura superficial, tonalidade dos materiais, espessura e padrão de fratura. Além disso, alguns encaixes físicos entre os fragmentos

sugeriram correspondência estrutural. Com base nessas evidências, levantou-se a hipótese de que tais peças pertenciam originalmente a um mesmo objeto, conforme ilustrado nas Figura 2A e 2B. A conformação geral dos fragmentos reunidos, permite supor que se tratava de uma escultura, cuja identificação formal ainda está em andamento por meio de análises e da comparação com referências tipológicas.



Figura 2: Fragmentos arqueológicos que compõem o conjunto em estudo.

Além disso, foi possível identificar dois tipos distintos de materiais entre as amostras analisadas. Um grupo de fragmentos, representado nas Figuras 2A e 2B, corresponde a material cerâmico, caracterizado por indícios de moldagem e queima em altas temperaturas. Por outro lado, a amostra mostrada na Figura 2C apresentou características compatíveis com materiais à base de gesso.

4.2. Caracterização Preliminar

Na análise por EDS, foram detectados os elementos cálcio, enxofre e oxigênio em determinadas amostras, cuja coloração esbranquiçada e textura superficial homogênea corroboram com a identificação preliminar como gesso. Esses elementos são característicos da gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), principal constituinte do gesso. Nas amostras de coloração mais terrosa, variações em tons avermelhados e marrons, além de textura granular, verificou-se a presença dos elementos sódio, magnésio, cálcio, potássio, silício, alumínio e oxigênio, que são constituintes típicos de materiais cerâmicos.

4.3. Caracterização Química e Mineralógica

A análise mineralógica realizada por difração de raios-X (DRX) indicou nas amostras de cerâmica a presença de quartzo, mulita e cristobalita, sendo este último um polimorfo de sílica (SiO_2) que se forma em altas temperaturas. Sua presença é, portanto, um indicativo das condições térmicas intensas às quais o material foi submetido, evidenciando que as temperaturas alcançadas foram suficientes para promover a transformação do quartzo em cristobalita. Tal processo caracteriza-se pela reorganização da estrutura cristalina da sílica, típica dos procedimentos de queima cerâmica. Além disso, a presença da mulita, que é um silicato de alumínio que também se desenvolve em ambientes de alta temperatura, reforça essa interpretação, pois é um mineral tipicamente associado à vitrificação e consolidação de argilas submetidas à queima (CERQUEDA et al., 2024).

Os dados obtidos pela caracterização química por fluorescência de raios-X (FRX) complementam essas informações, revelando que as amostras de cerâmica analisadas são compostas principalmente por 72,4% de SiO_2 e 18,3% de Al_2O_3 . Outros componentes presentes em menores proporções incluem 2,1% de CaO , 1,8% de K_2O , 1,2% de As_2O_3 , 0,97% de TiO_2 , 0,94% de Fe_2O_3 , 0,60% de Na_2O , 0,49% de MgO , 0,10% de P_2O_5 .

Nas amostras de gesso, a análise por DRX revelou que o material é composto majoritariamente por gipsita. Entretanto, foram observados pequenos picos de quartzo, indicando a presença de sílica. Os dados obtidos pela fluorescência confirmam essa composição, mostrando que a amostra contém 48,8% de SO_3 , 43,5% de CaO e 2,9% de SiO_2 . Além disso, foram detectados teores menores de outros óxidos, como estrôncio (SrO) com 0,74%, alumínio (Al_2O_3) com

0,54% e magnésio (MgO) com 0,27%. A predominância dos óxidos de enxofre e cálcio é compatível com a composição química da gipsita, principal componente do gesso, enquanto a presença de sílica corrobora com a identificação do quartzo no DRX. Os demais óxidos, presentes em menores quantidades, podem estar associados a impurezas ou constituintes acessórios, provenientes do depósito mineral ou incorporados durante o processamento. Sendo assim, esses resultados confirmam que o material analisado é, de fato, um gesso.

4.4. Determinação da Dureza

Em relação aos resultados de dureza superficial, a cerâmica apresentou uma média de aproximadamente 640 HLD. Por outro lado, o gesso apresentou valores médios variando entre 110 e 150 HLD. Tais resultados evidenciam a maior resistência da cerâmica em comparação ao gesso.

4.5. Determinação dos Padrões Colorimétricos

O sistema CIELAB é um modelo de cor que representa as cores em três coordenadas: L , que indica a luminosidade, variando de 0 (escuro) a 100 (claro); a^* , que varia entre verde (valores negativos) e vermelho (valores positivos); e b^* , que varia entre azul (valores negativos) e amarelo (valores positivos). Em relação à luminosidade (L), as amostras de gesso apresentaram valores acima de 85, enquanto as amostras de cerâmica ficaram em torno de 73. Quanto aos padrões colorimétricos, as amostras de gesso apresentam valores no eixo a^* em torno de 0,9 (a^* positivo), indicando uma tonalidade levemente avermelhada, e b^* igual a 6, correspondente a um tom moderado de amarelo. Essa combinação resulta em uma cor bege claro acinzentado. Já as amostras de cerâmica apresentam valores mais elevados no eixo a^* , em torno de 4, indicando maior intensidade do vermelho, e valores acima de 18 no eixo b^* , evidenciando um amarelo intenso. Essa composição confere à cerâmica a típica cor bege amarelado, comum nesse tipo de material. Por fim, o brilho (G), das amostras foi de 1° para o gesso e 0,5° para a cerâmica.

4.6. Índices Físicos

Os resultados dos índices físicos indicam que as amostras de gesso e cerâmica apresentam características bastante distintas. O gesso possui densidade aparente de 1.102 kg/m³, porosidade aparente de 34,11% e absorção de água de 30,96%, enquanto a cerâmica apresenta densidade aparente de 2.028 kg/m³, porosidade aparente de 14,48% e absorção de água de 7,14%. A densidade aparente registrada para o gesso encontra-se dentro da faixa esperada para esse tipo de material, que varia entre 500 e 1 300 kg/m³, dependendo da formulação e do método de aplicação (RIBEIRO; SERRA et al., 2014). Os valores elevados de porosidade e absorção de água estão relacionados à natureza capilar do gesso, material higroscópico e sensível à umidade, o que impõe limitações ao seu uso em ambientes úmidos e exige cuidados específicos de conservação (NBR 13280, 2005). Os resultados obtidos pela cerâmica também são compatíveis com os registrados na literatura para cerâmicas porosas ou semi-porosas, que apresentam densidades entre 1.800 e 2.200 kg/m³ e absorções inferiores a 10% (CUSTÓDIO et al., 2012). Tais características indicam uma estrutura mais compacta e resistente, com menor vulnerabilidade a agentes degradantes.

5. CONCLUSÕES

A caracterização das amostras arqueológicas provenientes do Palácio de São Cristóvão permitiu a identificação de dois grupos principais de materiais: cerâmica e gesso. Nas amostras cerâmicas, a presença de quartzo, mulita e cristobalita revelou que os artefatos foram submetidos a processos de queima em altas temperaturas, coerentes com técnicas históricas de produção cerâmica. Por sua vez, as amostras de gesso são formadas por gipsita, apresentando composição química e mineralógica compatíveis com o esperado. O ensaio de índices físicos evidenciou distinções relevantes entre os dois materiais, com destaque para a alta porosidade e absorção de água do gesso, o que exige atenção à sua conservação. Dessa forma, o estudo

contribui com dados técnicos importantes para orientar medidas de conservação e restauração. Além disso, análises complementares serão realizadas para aprofundar o conhecimento sobre as técnicas construtivas, o grau de degradação dos materiais e sua interação com o ambiente.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CETEM pela infraestrutura, ao CNPq pelo apoio financeiro, e ao Museu Nacional pela parceria.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13280: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da densidade de massa aparente no estado endurecido. Rio de Janeiro, 2005.

CERQUEDA, M.L.A. et al. Avaliação tecnológica das telhas do Mosteiro de São Bento, Rio de Janeiro. *Anuário do Instituto de Geociências*, v. 47, jun. 2024.

CUNHA, M.B. Um museu em chamas: o caso do Museu Nacional do Rio de Janeiro. *Revista Ibero-Americana de Ciência da Informação*, v. 12, n. 1, p. 1-3, 2018.

CUSTÓDIO, A. et al. Estudo da compactação de massas para cerâmica vermelha por extrusão e prensagem. *Revista Técnico-Científica do IFSC*, Itajaí, v. 3, n. 1, p. 220-225, 2012.

DANTAS, R.M.M.C. A Casa do Imperador: do Paço de São Cristóvão ao Museu Nacional. Rio de Janeiro, 2007. **Dissertação**. (Mestrado em Memória Social) – Universidade Federal do Estado do Rio de Janeiro.

RIBEIRO, J.S; SERRA, J.C.V. Compósitos obtidos de resíduos de papel e reforçados com pó de serragem e de gesso. *E&S Engineering and Science*, v. 2, n. 1, p. 87-95, 2014.

AVALIAÇÃO COMPARATIVA DA EFICÁCIA DE HIDROFUGANTES EM CALCÁRIO LIOZ : UMA ABORDAGEM PARA A CONSERVAÇÃO DA PEDRA DO PATRIMÔNIO

COMPARATIVE EVALUATION OF HYDROPHOBIC TREATMENTS ON LIOZ LIMESTONE: AN APPROACH TO HERITAGE STONE CONSERVATION

Lívia Manuela Gomes Caetano

Aluna de Graduação em Geologia, 10º período, UFRJ
PIBIC: agosto 2024 a março de 2025, Estágio: abril-agosto de 2025
liviscamanu@gmail.com

Nuria Fernández Castro

Orientadora, Enga. de Minas, D.Sc.
ncastro@cetem.gov.br

Marcelle Lemos Amorim de Cerqueda

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

RESUMO

O Calcário Lioz é uma rocha microcristalina e fossilífera portuguesa, com amplo emprego como rocha ornamental em inúmeros países, destacando-se o Brasil, onde é encontrada em muitos prédios, históricos e recentes, em diferentes estados. A exposição contínua desse material pétreo a fatores atmosféricos, como chuva, umidade e variações de temperatura, favorece sua degradação. Entre os mecanismos mais relevantes desse processo, destaca-se a percolação de fluidos pela rede capilar da rocha, frequentemente associada à presença de sais solúveis altamente danosas. A presente pesquisa busca avaliar a compatibilidade de cinco diferentes produtos hidrofugantes, produtos destinados a repelir fluidos e reduzir sua penetração nos materiais, com o Calcário Lioz. Para isso dez amostras dessa rocha foram alteradas artificialmente por cristalização de sais e choque térmico, dessalinizadas e hidrofugadas com cinco produtos comercializados no país. Foram avaliados os efeitos dos hidrofugantes na porosidade e absorção de água, absorção por capilaridade, ângulo de contato estático, taxa de secagem, permeabilidade ao vapor d'água, cor e brilho e dureza superficial dos corpos de prova. Os resultados mostraram que todos os tratamentos foram eficazes na hidrofobização das amostras, sem produzir alterações não desejadas, destacando-se o desempenho do Akemi Nano Effect, Quartzolit e Montana Koromix. A pesquisa deve continuar para se verificar a durabilidade dos tratamentos.

Palavras chave: Rochas ornamentais, conservação, patrimônio.

ABSTRACT

Lioz Limestone is a Portuguese microcrystalline and fossiliferous rock, widely used as an ornamental stone in numerous countries, especially Brazil, where it is found in many buildings, historical and recent, in different states. The continuous exposure of this stone material to atmospheric factors, such as rain, humidity and temperature variations, favours its degradation. Among the most relevant mechanisms of this process, the percolation of fluids, often associated with the presence of highly harmful soluble salts, through the capillary network stands out. This research aims to evaluate the compatibility of five different water-repellent products, intended to repel fluids and reduce their penetration into materials, with Lioz Limestone. To this end, ten samples of this rock were artificially altered through salt crystallisation and thermal shock, desalinated, and treated with five water-repellent products marketed in the country. The effects of the water repellents on water porosity and absorption, capillary absorption, static contact angle, drying rate, water vapour permeability, colour, gloss, and surface hardness of the test

specimens were evaluated. The results showed that all treatments were effective in hydrophobizing the samples, without producing unwanted changes, highlighting the performance of Akemi Nano Effect, Quartzolit and Montana Koromix. Research must continue to verify the durability of the treatments.

Keywords: Natural stone, conservation, cultural heritage.

1. INTRODUÇÃO

O Calcário Lioz é uma rocha sedimentar carbonática que aflora em Portugal, formada há cerca de 120 milhões de anos, no período Cretáceo. Sua aparência é determinada pela alta ocorrência de fósseis de organismos marinhos imersos em uma matriz majoritariamente calcítica (MARTINS, 2013), resultando em uma rocha não somente com padrões únicos e esteticamente apreciados, mas que desempenha um papel fundamental para a compreensão de formas de vida do passado e de ecossistemas pretéritos. Para além do alto valor estético e paleontológico, a rocha possui outras características que a tornam especialmente notável. Sua baixa porosidade – inferior a 1% nas rochas de maior qualidade, alta densidade, alta resistência à compressão e baixa ocorrência argilas e óxidos de ferro contribuem para um elevado desempenho quando utilizada como material de construção e ornamentação (DELGADO RODRIGUES, 2022). Foi utilizado em larga escala em Portugal, compondo grande parte de seu patrimônio histórico e arquitetônico (PACHECO & CACHÃO, 2021) e em suas antigas colônias, como o Brasil, onde é amplamente encontrada em diferentes estados como Amazonas, Bahia, Ceará, São Paulo e, especialmente, no Rio de Janeiro, em fachadas, pisos, ornamentos, marcos, lápides, igrejas, prédios públicos e privados, chafarizes e fontes, dentre outros (MOZER et al., 2022).

Todavia, apesar de seu ótimo desempenho como rocha ornamental, o Calcário Lioz tende a apresentar padrões de deterioração característicos, após prolongado período de exposição, como erosão superficial pela dissolução da calcita, fissuração, fraturas e perdas de material; e a presença de minerais argilosos, quando concentrados, tende a agravar esse quadro, favorecendo desagregações localizadas (DELGADO RODRIGUES, 2022). Esse comportamento advém da influência exercida pelo meio ao qual a rocha está exposta, com potencial para alterar suas propriedades físicas e seu aspecto visual ao longo do tempo. Dentre as principais causas da degradação do patrimônio pétreo, a percolação de fluidos destaca-se como um dos agentes mais nocivos, especialmente no caso de soluções salinas, cuja penetração por capilaridade nos poros da rocha e a posterior recristalização e expansão dos sais após a evaporação da água (processo de secagem), resultam na deterioração mecânica caracterizada pela perda de massa da rocha e pelo aumento de espaços vazios em sua estrutura (PIRES et al., 2023).

Com o avanço de estudos técnico-científicos voltados para as rochas do patrimônio construído, produtos para auxiliar na conservação e no restauro estão sendo desenvolvidos, visando retardar ou impedir que o valor histórico, cultural e científico se perca ao longo do tempo. Dentre esses, os produtos hidrofugantes têm como finalidade a construção de uma proteção superficial capaz de limitar o contato e a penetração de fluidos na estrutura porosa da rocha, agindo através da modificação das propriedades capilares e sua hidrofobicidade, tendo como consequência a prevenção da degradação e desaceleração de processos em curso (PERDIZ, 2016). Embora o uso vise a resultados benéficos, é imprescindível que os produtos sejam testados e avaliados em laboratório antes de sua aplicação final, ao modo de certificar a eficácia e diminuir as chances de impactos não desejados nas rochas. Tais produtos não devem reduzir de forma significativa a permeabilidade ao vapor d'água, a porosidade e nem alterar as propriedades naturais de secagem, mas sim atuar na superfície dos materiais para torná-la hidrofóbica, reduzindo a absorção por capilaridade e aumentando o ângulo de contato, sem comprometer o aspecto visual da rocha.

2. OBJETIVO

A pesquisa tem como objetivo testar a eficácia de diferentes produtos hidrofugantes em corpos de prova de Calcário Lioz alterados artificialmente em laboratório, a fim de definir o mais adequado para ser utilizado como ferramenta de conservação dessa pedra do patrimônio.

3. METODOLOGIA

Os materiais utilizados consistem em dez corpos de prova de Calcário Lioz, com dimensões de 5 cm x 5 cm x 2 cm, sendo cinco deles previamente alterados artificialmente em laboratório (Caetano et al., 2024) e cinco deles alterados artificialmente durante a vigência da atual pesquisa. Para a alteração artificial destes últimos, adotou-se um processo composto por treze ciclos sucessivos de cristalização de sais, cada um envolvendo aplicação superficial de NaCl, seguida de repouso, secagem em estufa a 107 °C e posterior choque térmico. Concluídos os ciclos de alteração, as amostras passaram pelo processo de dessalinização em água destilada no decorrer de alguns dias até que a condutividade da água fosse semelhante à daquela observada na amostra de controle (não alterada). Em seguida, cinco produtos hidrofugantes comercializados no Brasil foram aplicados, sendo cada formulação empregada no tratamento de duas amostras: Akemi Antimanchas W, Akemi Hidro Óleo Fugante Nano-Effect, Aquarium Impermeabilizante, Quartzolit Repele Água e Montana Koromix. Os produtos foram aplicados de acordo com as especificações técnicas fornecidas pelos respectivos fabricantes, utilizando-se rolo de espuma para Montana Koromix e Quartzolit e pincel para Aquarium Impermeabilizante, Akemi Antimanchas W e Akemi Hidro Óleo Fugante Nano-Effect.

A abordagem metodológica da pesquisa foi dividida em duas fases principais: a caracterização inicial das amostras alteradas e a caracterização final das amostras após a aplicação dos produtos hidrofugantes, para fins avaliativos e comparativos, seguindo o indicado na norma de avaliação de produtos hidrofugantes em laboratório EN 16581 (BSI, 2014). Para ambas as caracterizações foram conduzidas medições, com espectrofotômetro Sphere Guide, da marca BYK Gardner, de brilho e de cor, esta última de acordo a norma EN 15866 (BSI, 2010) representada no espaço CIEL*a*b* pelos parâmetros L* (luminosidade, variando de preto a branco em escala de 0 a 100), a* (matiz do verde ao vermelho, de -60 a 60) e b* (matiz do azul ao amarelo, de -60 a 60). A partir desses parâmetros, é possível calcular outros indicadores, como a diferença total de cor (ΔE^*); determinação da densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água de acordo à NBR 15845-2 (ABNT, 2015); mensuração da absorção de água por capilaridade (EN 1925 – IPQ, 2000); medição do ângulo de contato estático (EN 15802 – BSI, 2009), em equipamento Kruss; e determinação das propriedades de secagem (EN 16322 – BSI, 2013) e da permeabilidade ao vapor d'água (EN 15803 – CEN, 2009). Complementarmente, foi realizada aferição de dureza superficial Leeb com Equotip 3 da marca Proceq e sonda D (energia de impacto 11 N/mm).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados apresentados na Tabela 1 mostram a comparação entre os resultados obtidos na caracterização inicial das rochas alteradas e os obtidos posteriormente à aplicação dos tratamentos. Observa-se que, no caso da absorção de água, os tratamentos não resultaram em variações significativas, indicando que não produzem modificações indesejadas no sistema poroso da rocha. Porém, sim resultaram na redução da absorção de água por capilaridade, objetivo principal desse tratamento, com destaque para os produtos Akemi Nano-Effect, Akemi Antimanchas W e Aquarium, que apresentaram os melhores desempenhos, reduzindo de forma mais eficiente a capacidade da rocha de absorver fluidos por capilaridade. Já em relação à taxa de secagem inicial, os produtos Akemi Nano-Effect, Montana Koromix e Quartzolit foram os que menos provocaram mudanças, aspecto considerado positivo na pesquisa, pois as modificações esperadas devem ocorrer principalmente na superfície da rocha, sem afetar suas propriedades internas. Os resultados da permeabilidade ao vapor d'água mostram que não houve redução importante neste parâmetro e, inclusive aumento em alguns casos, fato já observado em

outras pesquisas e atribuído ao efeito hidrofóbico dos produtos na rede capilar. No entanto, o ensaio está sendo repetido, pois observou-se o descolamento da fita selante em duas amostras (16 e 49) o que compromete a confiabilidade dos outros resultados.

Para além desses aspectos, todos os produtos foram capazes de criar uma superfície hidrofóbica, evidenciada pelo aumento dos valores do ângulo de contato estático, formado pela superfície sólida da rocha e a tangente da gota de líquido aplicada sobre a superfície. O tratamento Akemi Antimanchas W foi o que menos gerou alterações nesse aspecto, com um ângulo médio de contato estático em torno de 92°, o que indica uma hidrofobicidade moderada em comparação aos demais tratamentos, cujos ângulos médios de contato estático ultrapassaram 100°. A maioria dos tratamentos não apresentou alterações cromáticas relevantes, com diferenças totais de cor (ΔE^*) inferiores a 3 unidades; embora algumas amostras tenham registrado ΔE^* superiores a 3, essas mudanças são consideradas leves e não representam alterações cromáticas expressivas e a modificação de cor não costuma ser permanente com esse tipo de produtos, mas será monitorada. Não foi observada alteração na dureza superficial, encontrando-se as variações medidas dentro da margem de erro da média, o que indica que os produtos não ficaram acumulados na superfície das amostras.

Tabela 1: Resultados da comparação dos parâmetros físicos de rochas alteradas antes e após a aplicação de produtos hidrofugantes.

Tratamento	Δ Absor. de água	Redução da Abs. capilar (%)	Redução da taxa Secagem (%)	Redução da Permeabilidade ao Vapor D'água (%)	Ângulo de contato estático pré-tratamento (°)	Ângulo de contato estático pós-tratamento (°)	Dureza (HDL) (%)	Diferença de Cor CIELab (ΔE^*)
Akemi Anti manchas W (17)	+0,04%	91	45	-22	69,40	92,00	+1,38%	3,25
Akemi Anti manchas W (53)	+0,02%	70	36	34	84,91	92,81	-2,71%	2,84
Akemi Nano-Effect (16)	-0,07%	79	5	-	80,32	122,73	+4,78%	4,90
Akemi Nano-Effect (29)	+0,03%	91	18	2	75,51	110,02	-1,54%	2,13
Aquarium (15)	-0,06%	76	48	-51	62,84	110,84	-3,53%	2,92
Aquarium (27)	-0,15%	55	57	-58	80,96	116,74	-0,72%	3,68
Quartzolit (35)	+0,01%	20	24	-30	83,24	107,29	+2,16%	1,59
Quartzolit (49)	-0,02%	6	31	-	75,40	101,97	+0,42%	1,70
Montana Koromix (26)	-0,02%	43	5	3	82,74	114,62	+1,09%	1,08
Montana Koromix (51)	+0,03%	9	12	33	68,71	112,41	-1,20%	3,19

*Incerteza da medição calculada de acordo ao INMETRO (2012) de 0,14%.

5. CONCLUSÕES

Os tratamentos analisados apresentaram o desempenho esperado para produtos hidrofugantes, como o aumento do ângulo de contato e da redução da absorção capilar, sem alterações relevantes na absorção total de água, dureza superficial ou cor e brilho dos corpos de prova. Esses resultados indicam que os tratamentos conferem hidrofobicidade à rocha sem comprometer suas propriedades físico-mecânicas ou seu aspecto visual. Em alguns casos, entretanto, constatou-se acentuada redução na taxa de secagem, parâmetro que pode representar risco ao material pétreo por indicar uma possível obstrução dos poros e, consequentemente, o comprometimento da troca de umidade com o ambiente. Os resultados de permeabilidade ao vapor d'água também foram satisfatórios, mas o ensaio está sendo repetido para garantir a confiabilidade. A partir dos resultados analisados, pode-se concluir que os tratamentos Akemi Nano-Effect, Quartzolit e Montana Koromix foram os mais compatíveis com o Calcário Lioz.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CETEM pela infraestrutura, ao CNPq pela concessão da bolsa na primeira etapa e ao CETEM pela oportunidade de estágio, à empresa Concrejato Engenharia pelas amostras, ao Bruno Piacesi e à Amanda Mozer pela colaboração nos ensaios.

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.

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.

INMETRO. **Avaliação de dados de medição: guia para a expressão da incerteza de medição** – GUM 2008. Tradução autorizada da 1ª edição de 2008 do BIPM. Duque de Caxias, RJ: INMETRO/CICMA/SEPIN, 2012. 141 p. ISBN 978-85-86920-13-4.

MARTINS, Marina de Miranda. Do mar ao ultramar: a transmigração do lioz português para São Luís do Maranhão. **Revista de História da Arte e da Cultura**, Campinas, SP, n. 19, p. 101-115, 2021. Disponível em: <https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/rhac/article/view/15267>.

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>.

PERDIZ, A.I.M. Conservação de Pedras Carbonatadas: Estudo da evolução da ação hidrófuga e consolidante de tratamentos submetidos à exposição natural. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2016.

PIRES, V.; ROSA, L.G.; AMARAL, P.M.; SIMÃO, J.A.R. (2023). The susceptibility to salt fog degradation of stone cladding materials: a laboratory case study on two limestones from Portugal. **Heritage**, 6, 1-14.

ESTUDOS DE CONCENTRAÇÃO DE MINÉRIO BAUXÍTICO POR FLOTAÇÃO REVERSA EM COLUNA

BAUXITE ORE CONCENTRATION STUDIES BY FLOTATION BY COLUMN REVERSE FLOTATION

Lorena Tomaz de Aquino Pereira

Aluna de Graduação em Química com Atribuições Tecnológicas
6º período, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)
Período PIBITI/CETEM: fevereiro de 2024 a julho de 2025
lorenatomazda@gmail.com

Elves Matiolo

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

Bárbara Monsores Simioni

Coorientadora, Tecnóloga em Processos Químicos
barbara.monsores@outlook.com

RESUMO

O processamento convencional da bauxita geralmente é composto por etapas como britagem, classificação por hidrociclones e separação magnética para enriquecer o teor de alumina. Porém, essas técnicas frequentemente encontram dificuldades na remoção eficiente de contaminantes como sílica reativa e compostos ferrosos, que prejudicam a qualidade do produto final. Perante essas limitações, a técnica de flotação reversa tem se mostrado uma alternativa para o beneficiamento do minério de bauxita. Nesse cenário, observa-se uma tendência crescente no interesse pela aplicação da flotação reversa em minérios de bauxita, com foco na redução de impurezas, como caulinita, que afetam negativamente a produção de alumina no processo Bayer. O presente estudo buscou atingir as seguintes especificações: teor de Al_2O_3 aproveitável > de 50%, SiO_2 reativa < de 4% e uma razão Al/Si > que 10. O teor de Al_2O_3 variou entre 39,9 a 47,1% para recuperações de 43,3 a 99,2%. O teor de SiO_2 variou de 3,9 a 7,9% para recuperações de 22,8 a 95,7%. Com base nos resultados obtidos, sugere-se a continuidade de estudos futuros em busca do equilíbrio entre teor e recuperação metalúrgicas razoáveis.

Palavras chave: Bauxita, flotação, coletores alternativos.

ABSTRACT

Conventional bauxite processing generally consists of steps such as crushing, hydrocyclone classification and magnetic separation to enrich the alumina content. However, these techniques often encounter difficulties in efficiently removing contaminants such as reactive silica and ferrous compounds, which impair the quality of the final product. Given these limitations, the reverse flotation technique has proven to be an alternative for processing bauxite ore. In this scenario, there is a growing trend in interest in the application of reverse flotation in bauxite ores, with a focus on reducing impurities, such as kaolinite, which negatively affect alumina production in the Bayer process. The present study sought to achieve the following specifications: usable Al_2O_3 content > 50%, reactive SiO_2 < 4% and an Al/Si ratio > 10. The Al_2O_3 content varied between 39.9 to 47.1% for recoveries of 43.3 to 99.2%. The SiO_2 content varied from 3.9 to 7.9% for recoveries of 22.8 to 95.7%. Based on the results obtained, it is suggested that future studies continue in search of a balance between reasonable metallurgical content and recovery.

Keywords: Bauxite, flotation, alternative collectors.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil apresenta cerca de 2,7 bilhões de toneladas de bauxita e, se encontra entre os cinco maiores detentores desse minério no mundo. Apesar da grande reserva, a participação brasileira no mercado mineral ainda é pequena, representando 1,9% do faturamento do setor no primeiro trimestre de 2024 (IBRAM, 2024). Contudo, o país vem ampliando sua presença no cenário internacional, com um aumento de 40,4% nas exportações de bauxita em relação a 2023, impulsionado principalmente pelos depósitos na região Norte.

Atualmente o processamento do minério de bauxita faz o uso de operações unitárias como método de concentração, empresas como a Mineração Rio do Norte adota processos de lavagem e deslamagem no beneficiamento de bauxita, enquanto a Mineração Santa Lucrécia emprega a técnica de separação em meio denso, utilizando equipamentos como o separador *Dinawhirpool* (MASSOLA, 2009).

O processo de concentração de minério bauxítico visa reduzir os teores de impurezas, particularmente sílica reativa e óxidos, que podem comprometer a obtenção da alumina gerada a partir do processo Bayer, seguido do processo Hall-Héroul (Sampaio; Andrade; Dutra, 2005). A presença de caulinita como mineral de ganga é comum nos minérios de bauxita, especialmente naqueles com baixo teor de alumina (inferior a 50% de Al_2O_3). Nesses casos, sua remoção costuma ser realizada por meio da flotação reversa (SUKLA et al., 2019).

A necessidade de métodos mais eficientes e fatores econômicos estimulam o emprego da flotação reversa, uma vez que os coletores a base de hidroxamatos empregados na flotação direta são mais caros que os coletores a base de amina e são consumidos em maior quantidade. Nesse âmbito, pesquisas vêm sendo desenvolvidas no intuito de empregar a flotação reversa como etapa antecedente aos processos metalúrgicos (LIU et al., 2015). Dessa maneira, neste estudo foi avaliado a possibilidade do uso da flotação reversa de caulinita em coluna como método de concentração.

2. OBJETIVO

Esse estudo tem como objetivo analisar a viabilidade técnica de concentração do minério bauxítico por meio da flotação na configuração reversa objetivando atingir as seguintes especificações técnicas:

- 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

A amostra recepcionada na forma de polpa é proveniente de uma planta de concentração de minério bauxítico, localizada na região norte do Brasil. As amostras foram submetidas ao processo de deslamagem, no qual o *underflow* foi utilizado como alimentação para os ensaios de flotação em coluna. Previamente aos ensaios de flotação, a amostra passou pelas seguintes etapas:

- Caracterização física da amostra da alimentação da flotação (porcentagem de sólidos da polpa, 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 de bauxita;
- Caracterização mineralógica por Difração de Raios X (DRX).

3.2. Ensaio de Flotação

Os ensaios de flotação foram realizados em uma coluna com diâmetro interno de 2", equipada com um borbulhador do tipo poroso, utilizando a configuração do tipo *rougher*. Foram utilizadas de três a quatro células mecânicas para o condicionamento dos reagentes necessários para a flotação. A tabela a seguir apresenta os parâmetros usados em todos os ensaios:

Tabela 1: Parâmetros dos ensaios realizados na flotação de minério.

Parâmetros	RG
Taxa de alimentação média (kg/h)	6,7
% sólidos média no concentrado	20
Tempo de res. médio (min)	6,4
Jar (cm/s)	0,82 e 1,20
Qar (L/min)	1,00 e 1,47
Jal (cm/s)	0,20
Qal (L/min)	0,245

No total foram realizados 10 testes em condições que variaram os reagentes envolvidos e suas dosagens. Esses testes tiveram como objetivo de avaliar o desempenho de diferentes reagentes nesse tipo de flotação, e definir também a dosagem ideal de coletor, de dispersante e de espumante. Os reagentes utilizados foram: Flotador 16939 (coletor da Clariant), DP-OMC-1827, DP-OMC-1828, DP-OMC-1175 (coletores da Basf), Hexametáfosfato de sódio (dispersante da Vetec) e Lupromin FF-1908 (espumante da Basf).

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), apresentando os teores de Al_2O_3 ap de 42,4% e de SiO_2 re de 6,2%. A análise mineralógica constatou que a alimentação da flotação é composta majoritariamente por 59,9% de gibbsita, 26% de caulinita, 9% de hematita, 4% de goethita, 1% de quartzo e 1% de anatásio.

4.2. Ensaio de Flotação

A Figura 1 apresenta teor *versus* recuperação metalúrgica de Al_2O_3 ap para todos os testes realizados. O coletor Flotador 16939 atingiu o maior teor de Al_2O_3 ap (47%) para uma recuperação metalúrgica de 43%. Os testes que empregaram o coletor DP-OMC-1827 apresentaram teores de em média de 43% de Al_2O_3 ap com recuperações de 96%. O DP-OMC-1828, por sua vez, apresentou teores que variam de 41 a 43% para recuperações que oscilaram de 87,5 a 99,2%. Por fim, foram realizados três testes com o DP-OMC-1175 onde os dois primeiros testes sem dispersante e em um teste foi utilizado o dispersante. Os testes sem dispersante apresentaram um teor médio de 43% de Al_2O_3 ap para recuperações de 95 a 98%. O teste que empregou o dispersante apresentou uma queda brusca na recuperação metalúrgica, a qual atingiu o valor de 43% e uma leve redução no teor de alumina aproveitável que atingiu um teor de 40%. O Flotador 16939 atingiu o menor teor de SiO_2 re de 3,9% para uma recuperação metalúrgica de 23%. Os demais reagentes atingiram teores de SiO_2 que variaram de 4,5 a 8%, para recuperações de 50 a 95%.

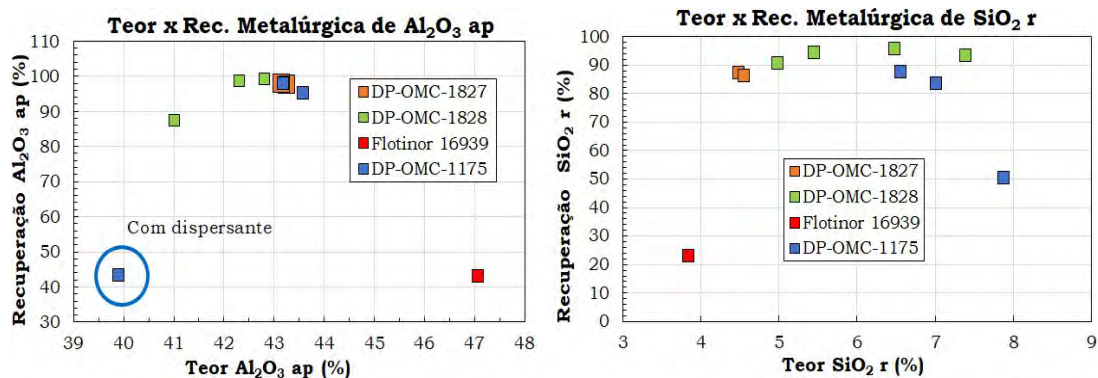


Figura 1: Gráficos Teor x Rec. Metalúrgica de Al_2O_3 ap e SiO_2 r.

A partir da tabela 2 é possível avaliar todos os resultados obtidos durante os testes. A tabela 2 apresenta um resumo das condições e dos resultados de cada teste. O teste com o Flotisor 16939 e o dispersante apresentou um teor de SiO_2 re e de Al_2O_3 ap de, respectivamente, de 3,9 e 47,1% para recuperações metalúrgicas de 43,1% para o Al_2O_3 ap e de 22,8% para a SiO_2 re. Além de atingir a maior razão Al/Si (12,2). Os testes com o DP-OMC-1827 apresentaram uma razão de alumina/sílica próxima de 10, ou seja, de 9,55 em média. Os demais testes apresentaram uma razão abaixo de 9. Em relação aos demais parâmetros, os testes que empregaram o Flotisor 16939 e o DP-OMC-1175 associados com o uso do dispersante apresentaram as recuperações mássicas mais baixas de, respectivamente, 39,1% e 45,5%.

Tabela 2: Tabela resumo dos ensaios.

Teste	Tipo de Coletor	Reagentes			Q Alim (Kg/h)	t res. afundado (min)	Al/Si	Rec. Máss. (%)	Concentrado final - Afundado			
		Coletor	Espumante	Dispersante					Teor (%)		Rec. Met. (%)	
		Dosagem (g/t)	Dosagem (g/t)	Dosagem (g/t)					Al_2O_3 ap	SiO_2 r	Al_2O_3 ap	SiO_2 r
1	DP-OMC-1827	192	15	0	6,3	5	9,6	96,1	43,2	4,5	97,8	87,3
2	DP-OMC-1827	223	14	0	6,7	5	9,5	96,1	43,1	4,6	98,0	86,3
3	DP-OMC-1828	542	14	0	6,9	5	8,7	96,7	43,2	5,0	98,4	90,5
4	DP-OMC-1828	439	14	0	6,8	5	7,9	98,0	42,8	5,5	99,2	94,2
5	Flotisor 16939	177	0	442	6,8	13	12,2	39,1	47,1	3,9	43,1	22,8
6	DP-OMC-1175	330	14	0	6,7	6	6,2	91,9	43,6	7,0	95,2	83,6
7	DP-OMC-1175	267	14	0	6,7	6	6,6	95,2	43,2	6,6	98,0	87,7
8	DP-OMC-1175	334	14	451	6,6	8	5,1	45,5	39,9	7,9	43,3	50,4
9	DP-OMC-1828	453	14	453	6,6	5	5,5	88,9	41,0	7,4	87,5	93,1
10	DP-OMC-1828	564	15	0	6,6	5	6,5	97,5	42,3	6,5	98,8	95,7

5. CONCLUSÕES

Com base no exposto acima, o Flotisor 16939 (reagente da Clariant) apresentou o maior teor de alumina aproveitável de 47,1% e o menor teor de sílica reativa, de 3,9%. Porém este reagente apresentou uma recuperação metalúrgica de 43,1% para o Al_2O_3 ap. O Flotisor 16939 atingiu a maior razão de alumina/sílica, a qual foi de 12,2 e atingiu a especificação da razão acima de 10. Em contrapartida, o DP-OMC-1827 associado com o uso do espumante apresentou teores de 43,15 em média de Al_2O_3 ap e 4,55% em média de SiO_2 re, para recuperações metalúrgicas de em média 97,9% para a alumina aproveitável. Apesar da sua razão alumina/sílica não ser superior a 10, os valores obtidos, de 9,55 em média, foram próximos do almejado. Os testes com o DP-OMC-1828 e o DP-OMC-1175 não se demonstraram promissores, apesar de apresentarem teores médios de Al_2O_3 ap em torno de 43% e altas recuperações metalúrgicas de Al_2O_3 ap, os teores de sílica reativa obtidos foram elevados, ou seja, acima de 4%.

Dessa forma, é necessário avaliar quais condições se adequam melhor as especificações. Por um lado tem-se um teste que prioriza o teor (com o Flotador) e testes que priorizam a recuperação metalúrgica (com o DP-OMC-1827). Por fim, sugere-se a continuidade de estudos futuros em busca do equilíbrio entre teor e recuperação metalúrgicas razoáveis.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço aos orientadores, Elvies Matiole e Bárbara Monsore. Agradeço também 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 fundamental para este trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

LIU, J.; WANG, X.; LIN, C.; MILLER, J.D. Significance of particle aggregation in the reverse flotation of kaolinite from bauxite ore. *Minerals Engineering*, [S.l.], v. 78, p. 58–65, jul. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.04.009>>.

MASSOLA, C.P. Caracterização tecnológica da bauxita da Mineração Santa Lucrecia para aplicação no processo Bayer. 2009. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Belo Horizonte, 2009.

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.

SUKLA, L.B.; PATTANAIK, A.; PRADHAN, D. Advances in Beneficiation of Low-Grade Bauxite. In: CHESONIS, C. (ed.). *Light Metals 2019. The Minerals, Metals & Materials Series*. Springer, Cham, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-05864-7_1>.

POTENCIAL DE RECUPERAÇÃO DE MINERAIS CRÍTICOS E ESTRATÉGICOS A PARTIR DE PILHAS PRODUZIDAS NO BRASIL

POTENTIAL FOR RECOVERY OF CRITICAL AND STRATEGIC MINERALS FROM BATTERIES PRODUCED IN BRAZIL

Luiza Elena Reckziegel

Aluna de Graduação de Engenharia Ambiental, 6º período
Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)
Período PIBIC/CETEM: setembro de 2024 a agosto de 2025

Lúcia Helena Xavier

Orientador, Bióloga, D.Sc.
Coordenação de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA/CETEM
lxavier@cetem.gov.br

RESUMO

O cenário da transição energética e o desenvolvimento constante de tecnologias exige a exploração cada vez maior de minerais denominados críticos e estratégicos, o que pressiona a economia e o meio ambiente. Diante disso, a mineração urbana configura-se como uma solução para a recuperação desses minerais, especialmente através de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE). Esta pesquisa tem como objetivo evidenciar o potencial quantitativo e econômico da recuperação de MCEs a partir de pilhas produzidas no Brasil. A metodologia utilizada consiste na análise de dados secundários sobre a produção de pilhas e na estimativa do potencial de recuperação do zinco. Os resultados indicam um potencial de recuperação de MCEs no país, além da relevância econômica associada à valorização do zinco recuperado. No entanto, observam-se inconsistências nos dados de produção de pilhas, exigindo ajustes nas unidades de medida e não informam a tipologia dos produtos, o que limita a precisão das estimativas. Como conclusão, os princípios da economia circular implicam a potencialidade de minas urbanas no Brasil.

Palavras chave: Mineração urbana; pilhas; minerais críticos e estratégicos.

ABSTRACT

The energy transition scenario and the constant development of new technologies demand an increasing exploitation of so-called critical and strategic minerals, placing pressure on both the economy and the environment. In this context, urban mining emerges as a solution for the recovery of these minerals, particularly through waste electrical and electronic equipment (WEEE). This research aims to highlight the quantitative and economic potential of recovering critical and strategic minerals (CSMs) from primary batteries produced in Brazil. The methodology adopted consists of analyzing secondary data on battery production and estimating the zinc recovery potential. The results indicate a significant recovery potential for CSMs in the country, in addition to the economic relevance associated with the valorization of recovered zinc. However, inconsistencies were observed in the battery production data, requiring adjustments to measurement units and lacking information on product typology, which limits the accuracy of the estimates. In conclusion, the principles of the circular economy reveal the potential of urban mines in Brazil.

Keywords: Urban mining; primary batteries; critical and strategic minerals.

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda global por minerais impulsionada pela transição energética, digitalização e expansão tecnológica têm colocado os recursos minerais críticos e estratégicos em uma posição central nas discussões políticas, econômicas e ambientais. O Serviço Geológico do Brasil (SGB) tem destacado o impacto desses minerais para o futuro da economia nacional e internacional, como um ativo essencial para a ampliação de fontes energéticas renováveis, como painéis fotovoltaicos, baterias automobilísticas e turbinas eólicas, que surgem com a finalidade de reduzir os impactos ambientais consequentes das emissões de carbono geradas pelos combustíveis fósseis.

Entre os minerais abordados no relatório do SGB de 2024, o zinco aparece como um dos elementos essenciais, tanto para aplicações industriais quanto para o fortalecimento das cadeias de suprimento voltadas a tecnologias verdes. O zinco também faz parte da composição de diversas tecnologias, como os painéis solares fotovoltaicos (PV), drones, entre outros (EUROPEAN COMMISSION, 2020). Além disso, é um mineral que também se encontra em outros dispositivos eletroeletrônicos, como as pilhas alcalinas e de zinco-carbono, por exemplo (Tabela 1).

Tabela 1: Quantidade de ZnO em pilhas de óxidos de Zn e Mn.

Amostra	Estequiometria	ZnO (%)
1	$\text{Zn}_{0.3}\text{Mn}_{2.7}\text{O}_4$	7,49
2	$\text{Zn}_{0.65}\text{Mn}_{2.35}\text{O}_4$	16
3	ZnMn_2O_4	25,83

Fonte: Adaptado de Almeida (2025).

Apesar do zinco não estar listado nos blocos de minerais estratégicos do Brasil, resolucionado pelo Comitê Interministerial de Análise de Projetos de Minerais Estratégicos (CTAPME), conforme estabelecido na Resolução nº 2/2021 (MME, 2021), faz parte da lista de minerais críticos dos Estados Unidos (UNITED STATES, 2023), Reino Unido (UKCMIC, 2024), Canadá (CANADÁ, 2023), Coreia do Sul (IEA, 2023), entre outros. Diante disso, a recuperação desse mineral estratégico poderia representar ganho significativo para o Brasil.

Nesse contexto, a mineração urbana surge como estratégia para a recuperação dessa matéria-prima secundária através de resíduos, especialmente de equipamentos eletroeletrônicos. O aumento da produção e redução da vida útil eleva os volumes pós-consumo de Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos (REEE), evidenciando a necessidade de serem direcionados a partir dos princípios da economia circular (XAVIER e OTTONI, 2021). Um exemplo prático da mineração urbana acontece na planta da empresa mineradora Nexa Resources em Juiz de Fora (MG), a qual realiza a reciclagem de pilhas e baterias portáteis com recuperação de zinco, que são reintegrados à cadeia produtiva (NEXA RESOURCES, 2023).

Paralelo a isso, as entidades gestoras do setor de resíduos eletroeletrônicos, a Green Eletron e a ABREE incentivam a conscientização ambiental e o descarte adequado, voltado para a reciclagem de REEE, com atenção para as pilhas e baterias, que contam com mais de 8 mil PEVs exclusivos, dialogando com a Resolução CONAMA nº 401, de 4 de novembro de 2008, que prevê o gerenciamento voltado à coleta, reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final. Assim, uma gestão eficiente de pilhas atrelada à mineração urbana, a fim de recuperar materiais secundários, apresenta benefícios ambientais diante da redução de recursos naturais primários e da prevenção de impactos ao meio ambiente, e econômicos (BOYDEN, 2016).

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo projetar o potencial quantitativo e econômico da recuperação de minerais críticos e estratégicos a partir de pilhas produzidas no Brasil.

3. METODOLOGIA

Esta pesquisa propõe uma análise de dados para a verificação da quantidade de pilhas produzidas no Brasil, que foi consultada através da Lista de Produtos e Serviços Industriais (PRODLIST) e da Pesquisa Industrial Anual – Produto (PIA-Produto) do IBGE, que disponibiliza dados até o ano de 2022. Os dados para a produção disponibilizados pelo IBGE são disponibilizados em unidades de medida em valor unitário (mil unidades). Diante disso, a quantidade de pilhas produzidas no Brasil é ajustada para toneladas, por meio do peso médio unitário obtido pela média do peso de pilhas de diferentes marcas, com uso de uma balança de precisão digital. Além disso, a estimativa baseia-se em uma análise em que todas as pilhas produzidas são de Zn/Mn, já que o IBGE não disponibiliza informações específicas relacionadas à tipologia produzida.

Em seguida, a porcentagem de ZnO caracterizada pelo Almeida (2025) na amostra 3 da Tabela 1 será utilizada para estimar o potencial de recuperação desse material secundário a partir das pilhas produzidas no Brasil. Por fim, para avaliar o potencial econômico da recuperação de zinco, foi calculado o valor de mercado, considerando o preço médio internacional do mineral, com base nas cotações da London Metal Exchange (LME).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A produção de pilhas no Brasil é estimada por meio do código 2721.2030 - Pilhas e baterias de pilhas, elétricas, de volume menor ou igual a 300cm³, exceto para veículos (mil) - determinado pela PRODLIST-Indústria, a qual permite organizar e comparar as estatísticas da produção nacional. Em complementação, a Pesquisa Industrial Anual – Produto (PIA-Produto) do IBGE permite a consolidação da quantificação da produção nacional de pilhas.

A média de peso realizada pelos diferentes tipos de pilhas foi calculada em 23g por unidade. Essa medida foi utilizada para ajustar o valor em unidades de produção de pilhas para toneladas.

Tabela 2. Estimativa do potencial de recuperação de óxido de zinco a partir das pilhas produzidas no Brasil.

	Unidades (mil)	Pilhas Zn/Mn (t)	ZnO (t)	Valor (US\$ ¹)
2022	652.788	15014,12	4124,09	10949951,53
2021	889.932	20468,436	3863,31	14927836,08
2020	707.060	16262,38	4200,57	11860317,17
2019	650.29'0	14956,67	5287,00	10908049,75
2018	694.186	15966,278	3878,15	11644367,01

Os resultados apontam para uma projeção significativa da mineração urbana de pilhas no Brasil, com cerca de 15 mil toneladas de ZnO com potencial de recuperação no ano de 2022. Além disso, o valor econômico estimado calculado a partir da cotação atual do zinco na London Metal Exchange (US\$ 2823,5/t), indica que entre 2018 e 2022, o Brasil poderia ter movimentado cerca

¹ Cotação em julho de 2025.

US\$ 10 e 15 milhões anuais com a recuperação de ZnO a partir de pilhas. Embora se trate de um cenário idealizado, sem ajustes anuais no valor do mineral e sem considerar as taxas de eficiência da recuperação, os resultados demonstram grande potencial econômico.

Esses dados evidenciam a importância do incentivo à gestão desses resíduos, a fim de assegurar a logística reversa e reduzir os impactos ambientais gerados pelo descarte incorreto. Por conta disso, o estudo se alinha aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), estabelecidos pela Organização das Nações Unidas (ONU), com destaque para a ODS 12, que busca assegurar padrões sustentáveis de produção e consumo.

5. CONCLUSÕES

A presente pesquisa possibilitou identificar o potencial significativo para a recuperação de minerais críticos e estratégicos (MCE), como o zinco, a partir de pilhas produzidas no Brasil. A recuperação de MCEs a partir das pilhas podem contribuir significativamente para a produção sustentável, a exemplo da empresa Nexa Resources, que reintegra o zinco recuperado de pilhas pós-consumo na cadeia produtiva. Assim, verifica-se a importância da gestão desses resíduos através de diretrizes da Resolução CONAMA nº 401, de 4 de novembro de 2008, que atrelada aos princípios da economia circular, representam uma mina urbana em grande potencial.

Como limitação da pesquisa, destaca-se o fato de a análise ter se concentrado na produção de pilhas e não considerado também valores de importação, além de se restringir a análise até o ano de 2022. A restrição dos dados até o ano de 2022 se deu em razão da Lista de Produtos e Serviços Industriais (PRODLIST) e o PIA-Produto do IBGE não disponibiliza informações mais recentes e sobre produção específica para cada tipologia de pilha. Assim, para futuras investigações, recomenda-se a realização do cálculo do Volume Colocado no Mercado (VCM) (XAVIER et al., 2021) com dados mais atualizados, pois abrangeria um número mais consolidado de pilhas pós consumo com potencial de recuperação.

6. AGRADECIMENTOS

A autora agradece ao projeto RECUPER3 (Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação SETEC/MCTI - Processo nº 01207.000170/2023-35), e a bolsa concedida pelo CNPq para o desenvolvimento da pesquisa (Processo 1398834/2024-0).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, M.A. et al. Refurbished zinc manganese oxides from waste batteries as a supercapacitor asymmetric cell: a second life to battery waste. *Materials Today Sustainability*, [S.l.], v. 29, 2025. p. 101077.

BOYDEN, A.; SOO, V.K.; DOOLAN, M. The environmental impacts of recycling portable lithium-ion batteries. In: CIRP CONFERENCE ON LIFE CYCLE ENGINEERING, 23., 2016, Canberra. *Procedia CIRP*, v. 48, 2016. p. 188-193.

CANADÁ. Critical minerals: an opportunity for Canada. [S.l.], 2023. Disponível em: <<https://www.canada.ca/en/campaign/critical-minerals-in-canada/critical-minerals-an-opportunity-for-canada.html>>. Acesso em: 27 jul. 2025.

EUROPEAN COMMISSION. Critical raw materials for strategic technologies and sectors in the EU: a foresight study. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2020. ISBN 978-92-76-15336-8. Disponível em: <<https://doi.org/10.2873/58081>>. Acesso em: 27 jul. 2025.

GREEN ELETRON. Green Eletron reciclou quase 45 mil toneladas de eletroeletrônicos e pilhas em 2023. [S.l.], 2023. Disponível em: <https://greeneletron.org.br/blog/green-eletron-reciclou-quase-45-mil-toneladas-de-eletroeletronicos-e-pilhas-em-2023/?utm_>. Acesso em: 27 jul. 2025.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. The strategy for securing reliable critical minerals supply. Paris, 2023. Disponível em: <<https://www.iea.org/policies/17942-the-strategy-for-securing-reliable-critical-minerals-supply>>. Acesso em: 27 jul. 2025.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Pesquisa Industrial Anual - Produto [Internet]. Rio de Janeiro: IBGE, 2025. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/industria/9044-pesquisa-industrial-anual-produto.html?=&t=download>>. Acesso em: 15 jun. 2025.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. Produtos da Estrutura [Internet]. Rio de Janeiro: IBGE, 2025. Disponível em: <<https://concla.ibge.gov.br/estrutura/produtos-estrutura.html>>. Acesso em: 15 jun. 2025.

LONDON METAL EXCHANGE. LME Zinc. Disponível em: <<https://www.lme.com/Metals/Non-ferrous/LME-Zinc>>. Acesso em: 27 jul. 2025.

NEXA RESOURCES. Juiz de Fora tem a maior recicladora de pilhas e baterias portáteis do Brasil. [S.l.], 2023. Disponível em: <<https://www.nexaresources.com/juiz-de-fora-tem-a-maior-recicladora-de-pilhas-e-baterias-portateis-do-brasil/>>. Acesso em: 15 mai 2025.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL – SGB. An overview of critical and strategic minerals potential of Brazil. Brasília: SGB, 2024. p. 35.

UNITED KINGDOM. CRITICAL MINERALS INTELLIGENCE CENTRE – UKCMIC. *UKCMIC 2024 criticality assessment*. [S.l.]: British Geological Survey, 2024. Disponível em: <<https://www.ukcmic.org/downloads/reports/ukcmic-2024-criticality-assessment.pdf>>. Acesso em: 27 jul. 2025.

UNITED STATES. DEPARTMENT OF ENERGY. What are critical materials and critical minerals? [S.l.], 2023. Disponível em: <<https://www.energy.gov/cmm/what-are-critical-materials-and-critical-minerals>>. Acesso em: 27 jul. 2025.

XAVIER, Lúcia Helena; OTTONI, Marianna. Mineração urbana: conceitos e análise do potencial dos resíduos eletroeletrônicos. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2021. p. 197. ISBN 978-65-5919-059-1.

XAVIER, Lúcia Helena ; SILVA, Ricardo Sierpe Vidal V.; OTTONI, Marianna; CUGULA, Jéssica. Método para a categorização e a estimativa da geração de resíduos eletroeletrônicos no Brasil. *REVISTA BRASILEIRA DE GESTÃO AMBIENTAL E SUSTENTABILIDADE*, v. 8, p. 1533-1551, 2021. Doi 10.21438/rbgas(2021)082017.

PRODUÇÃO DE CORAIS ARTIFICIAIS CONTENDO RESÍDUOS DO BENEFICIAMENTO DO MÁRMORE BEGE BAHIA E ARGILA COMERCIAL

PRODUCTION OF ARTIFICIAL CORALS CONTAINING WASTE FROM THE PROCESSING OF BAHIA BEIGE MARBLE AND COMMERCIAL 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

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 resíduos oriundos do beneficiamento do Mármore Bege Bahia 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 resíduo 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 resíduos do beneficiamento do Mármore Bege Bahia, 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, resíduo do Mármore Bege Bahia, 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 waste from the processing of Bahia Beige Marble 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 waste from the processing of Bahia Beige Marble 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, Bahia Beige Marble waste, 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 corais 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). Nesse contexto, aparece um calcário conhecido comercialmente como Mármore Bege Bahia que é uma rocha da formação Caatinga, de ambiente continental e provém de alteração de calcários de formação salitre, de ambiente marinho. É identificado como mármore quando, além do padrão estético apreciado no Brasil, evidenciam-se as propriedades físicas e tecnológicas do material utilizado como rocha ornamental. Desde a lavra ao beneficiamento estima-se que mais de 80% do material seja considerado resíduo tornando-se um potencial material para recomposição dos corais.



Figura 1A: Recifes íntegros (<https://www.waves.com.br>).



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 resíduos do beneficiamento do Mármore Bege Bahia e argila comercial do tipo porcelana em diferentes proporções.

3. METODOLOGIA

3.1. Origem dos Materiais

Utilizou-se um resíduo do beneficiamento do Mármore Bege Bahia da região de Ouro-lânida e uma argila do tipo porcelana, fabricada pela empresa Pascoal.

3.2. Análises Química e Mineralógica

A análise química do resíduo 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. Confecção dos Corpos de Prova

Foram preparados corpos de prova com resíduo nas seguintes proporções de resíduo/argila (%): 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. Confecção 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 apresenta em média 50% de CaO, 2%SiO₂, 5% MgO e 43% 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 resíduo e traços de quartzo e dolomita e a argila apresenta picos de caulinita, albita, quartzo, muscovita e vermiculita.

4.2. Avaliação Colorimétrica

O resíduo 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 0,02 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 resíduo, antes e após submissão a ambiente salino. Verifica-se que a dureza do corpo de prova sem resíduo 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 resíduo. 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 resíduo de rocha 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).

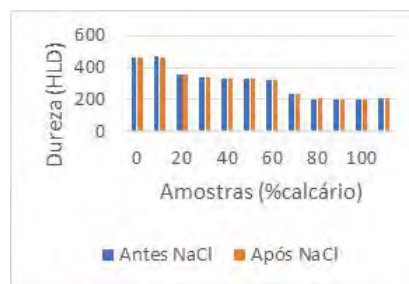


Figura 3: Dureza (HLD).

4.4. Porosidade e Densidade

A Figura 4 apresenta os resultados da porosidade das amostras em função do percentual de resíduo de rocha onde se verifica uma porosidade em torno de 35% para amostra isenta de calcário e à medida que se aumenta o percentual de resíduo 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.

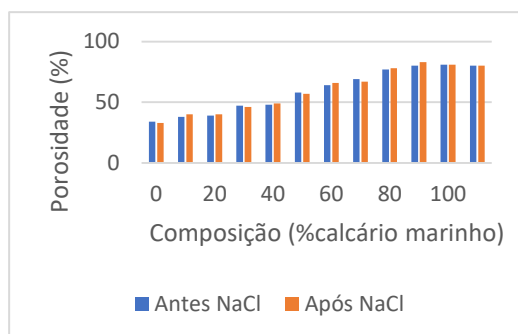


Figura 4: Porosidade dos CPs (%).

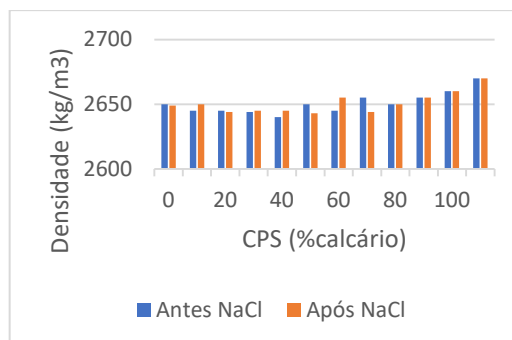


Figura 5: Densidade dos CPs (kg.m⁻³).

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 resíduo 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.

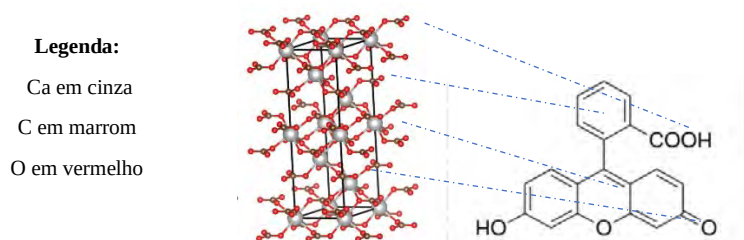


Figura 6: Interação da estrutura cristalina da calcita com o pigmento rosa bengal.

4.7. Confecção 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 resíduo de rocha 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. CONCLUSÕES

Conclui-se que é possível gerar corais artificiais com composição contendo 60% de resíduos do beneficiamento do Mármore Bege Bahia, com tamanho de partícula inferior a 0,020 mm, com luminosidade 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 resíduo 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, v. 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.

BENEFICIAMENTO E CARACTERIZAÇÃO MINERAÓGICA DAS BENTONITAS DA FORMAÇÃO TREMEMBÉ - BACIA DE TAUBATÉ-SP

BENEFICIATION AND MINERALOGICAL CHARACTERIZATION OF BENTONITES FROM THE TREMEMBÉ FORMATION –TAUBATÉ BASIN-SP

Maria Luiza Alves de Mattos Reis

Aluno de Graduação de Geologia
4º período, Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Período PIBIC: setembro de 2024 a agosto de 2025
reis.marialuizaa@gmail.com

Luiz Carlos Bertolino

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

Raquel Barbosa Xavier Nicolau

Coorientador, geóloga, M.Sc.
raquelbxnic@gmail.com

RESUMO

O trabalho apresenta os resultados do beneficiamento e caracterização mineralógica de seis amostras de bentonita da Formação Tremembé, situada na Bacia de Taubaté (SP), com o objetivo de investigar a origem dos argilominerais e contribuir para a reconstrução paleoambiental da região. As amostras foram coletadas sistematicamente em intervalos de 60 cm ao longo de um afloramento de folhelhos laminados, com cerca de 3,3 metros de altura, localizado em corte de estrada no município de Tremembé. A seção basal é rica em ostracodes e coprólitos, indicando um ambiente deposicional favorável à preservação de fósseis. O beneficiamento envolveu etapas de secagem, moagem, peneiramento, purificação e ativação das amostras, visando aprimorar a qualidade do material. As análises foram conduzidas no Laboratório de Argilas Aplicadas (LAA), no CETEM, e incluíram Difractometria de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Esses métodos permitiram identificar a presença de minerais do grupo da esmectita e outros argilominerais, além de caracterizar a composição química e a morfologia das partículas. Os resultados evidenciam variações mineralógicas ao longo do perfil amostrado, sugerindo a coexistência de fases autigênicas e detríticas. A caracterização detalhada dessas argilas fornece subsídios para interpretações paleoambientais e auxilia na avaliação do potencial tecnológico do depósito. Por fim, pretende-se comparar esses materiais com bentonitas de outras regiões brasileiras, como a Paraíba, ampliando o entendimento sobre a diversidade e aplicabilidade dos depósitos argilosos no país.

Palavras chave: Bacia de Taubaté; beneficiamento; caracterização mineralógica; paleoambiente deposicional.

ABSTRACT

The study presents the results of the beneficiation and mineralogical characterization of six bentonite samples from the Tremembé Formation in the Taubaté Basin (São Paulo), aimed at investigating the origin of the clay minerals and contributing to the region's paleoenvironmental reconstruction. Samples were systematically collected at 60 cm intervals along a 3.3 m high laminated shale outcrop at a road cut in the municipality of Tremembé. The basal section is rich in ostracods and coprolites, indicating a depositional environment favorable to fossil preservation. Beneficiation steps included drying, grinding, sieving, purification, and chemical activation to enhance material quality. Analyses were performed at the Applied Clays Laboratory (LAA/CETEM) using X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), and

scanning electron microscopy (SEM). These methods identified smectite-group minerals and other clay phases and characterized particle morphology and chemical composition. Results reveal mineralogical variations along the profile, suggesting coexistence of authigenic and detrital phases. This detailed characterization supports paleoenvironmental interpretations and helps assess the deposit's technological potential. Finally, these materials will be compared to bentonites from other Brazilian regions, such as Paraíba, to broaden understanding of the diversity and applications of clay deposits in the country.

Keywords: Taubaté Basin; beneficiation; mineralogical characterization; depositional paleoenvironment.

1. INTRODUÇÃO

A Bacia de Taubaté, situada na região sudeste do Brasil, faz parte do conjunto de bacias interiores cenozoicas e destaca-se por seus sedimentos ricos em registros paleontológicos e geoquímicos. Dentre suas unidades estratigráficas, a Formação Tremembé é notável por apresentar rochas microclásticas, como argilitos, siltitos e folhelhos, com grande diversidade fossilífera, incluindo microfósseis, icnofósseis, vertebrados, invertebrados e restos vegetais (NICOLAU et al., 2024). Esses folhelhos também possuem elevado conteúdo orgânico, sendo considerados potenciais geradores de hidrocarbonetos. Além do interesse paleontológico, a Formação Tremembé abriga níveis bentoníticos que têm despertado atenção tanto pelo seu uso industrial quanto pelo seu valor como indicadores paleoambientais (MEUNIER et al., 2016; COELHO et al., 2007). A composição mineralógica e química das bentonitas está diretamente relacionada às condições deposicionais e diagenéticas de formação, o que as torna ferramentas valiosas para reconstruções paleoambientais (BRINDLEY & BROWN, 1980). Nesse contexto, este estudo se insere na interface entre a geologia econômica e a paleoecologia, buscando contribuir para a compreensão da origem, evolução e potencial tecnológico das bentonitas da Formação Tremembé.

2. OBJETIVO

O objetivo deste estudo é caracterizar e diferenciar os argilominerais presentes nas bentonitas da Formação Tremembé, por meio de análises mineralógicas e químicas, a fim de compreender sua origem e avaliar seu potencial como indicador paleoambiental e usos insdustriais

3. METODOLOGIA

As amostras utilizadas foram coletadas de forma sistemática em afloramentos da Formação Tremembé, localizados em um corte de estrada na área da antiga mineradora desativada Nossa Senhora da Guia, no município de Tremembé (SP). As amostras passaram inicialmente por um processo de beneficiamento no Laboratório de Argilas Aplicadas (LAA/CETEM), que incluiu as seguintes etapas: secagem em estufa a 60 °C, moagem em almofariz, peneiramento a seco para separação granulométrica (<2µm), purificação por sedimentação (método da pipeta) e ativação química com solução de Na₂CO₃. Esse beneficiamento visou a obtenção da fração argilosa e o aprimoramento das propriedades físico-químicas dos materiais analisados. Para a caracterização mineralógica e química, foram empregadas as seguintes técnicas: Difratometria de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Fluorescência de Raios X (FRX). A identificação dos argilominerais foi realizada por DRX, com preparação de lâminas orientadas submetidas a três condições: estado natural, tratamento com etilenoglicol e calcinação a 500 °C, conforme protocolo padrão para análise de argilas. A MEV foi utilizada para observar a morfologia e microestrutura das partículas, enquanto a FRX permitiu a quantificação dos óxidos presentes nas amostras.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A primeira etapa da caracterização das amostras consistiu na análise granulométrica, com o objetivo de separar as frações em diferentes classes de tamanho. Todas as amostras apresentam um pico principal de distribuição entre 1 e 2 μm , com mais de 70 % das partículas na fração < 2 μm . Há ainda uma curva em azul, amostra 5, entre 10 e 20 μm , indicando aporte limitado de grãos mais grossos.

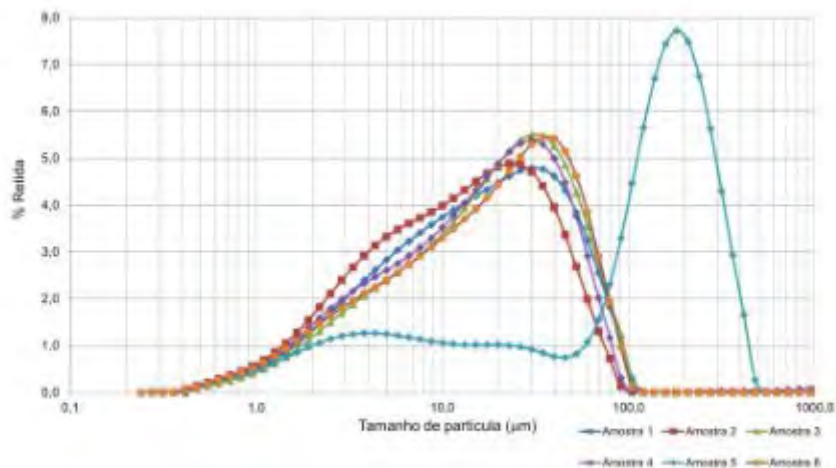


Figura 1: Curvas de distribuição granulométrica das amostras analisadas, obtida através do Malvern.

A análise por Fluorescência de Raios X (FRX) revelou a composição química elementar das amostras, com destaque para os óxidos majoritários, com o predomínio de SiO_2 e Al_2O_3 , compatíveis com filosilicatos, especialmente esmectita e illita. A presença de Fe_2O_3 e K_2O , em proporções moderadas, já os teores residuais de CaO e MgO sugerem traços de carbonatos. As variações na razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre as camadas podem refletir mudanças nas condições deposicionais.

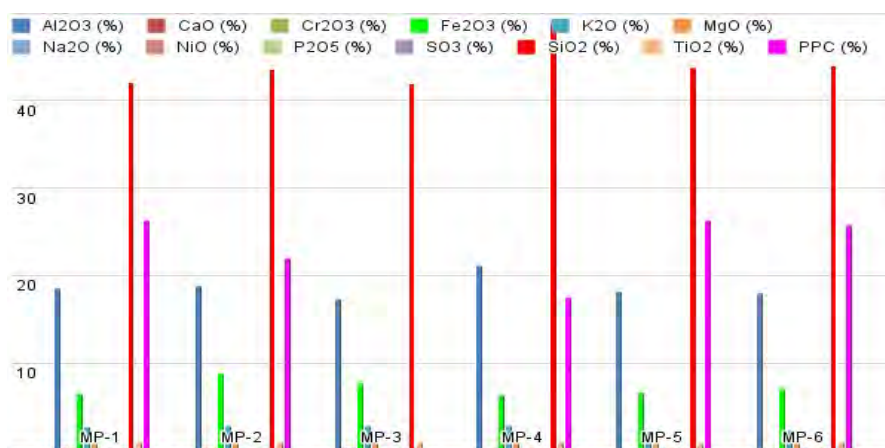


Figura 2: Resultado da análise química, Fluorescência de Raios X (FRX).

As imagens obtidas por MEV permitiram observar a morfologia superficial das partículas argilosas.

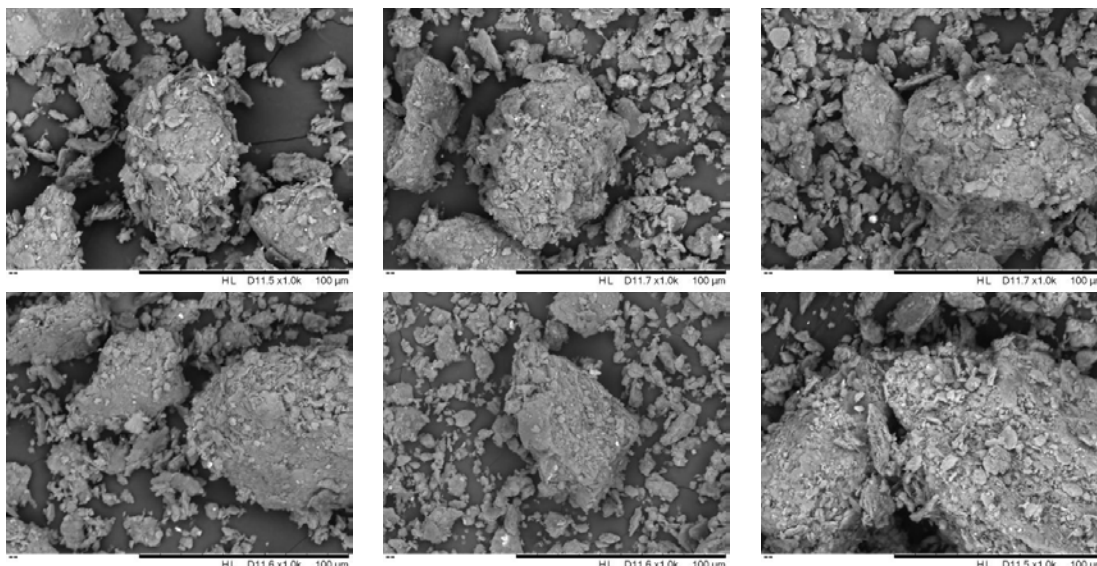


Figura 3: Imagens obtidas através d0MEV para amostras da Nossa Senhora da Guia.

As análises de Difratoimetria de Raios X (DRX) permitiram identificar a presença de argilominerais do grupo das esmectitas, illita e traços de caulinita, com picos principais localizados em $[10 \text{ \AA}, 14 \text{ \AA} \text{ e } 7 \text{ \AA}]$.

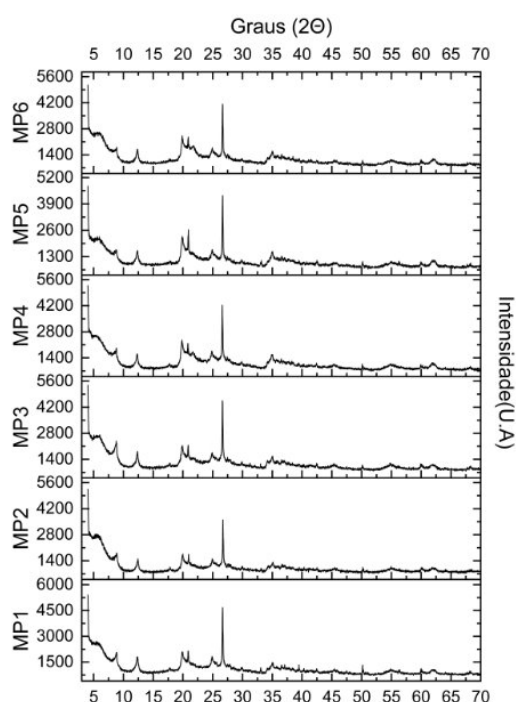


Figura 6: Difratogramas das amostras, picos característicos; montmorillonita (Mnt), illita (Ill), caulinita (Klt) e quartzo (Qz).

As análises de DRX em lâminas orientadas permitiram uma melhor definição dos picos basais dos argilominerais, favorecendo a distinção entre as fases com estruturas semelhantes. Os testes com lâminas orientadas sob diferentes tratamentos confirmam o comportamento expansivo da esmectita (deslocamento de $14 \text{ \AA}$ para $\sim 17 \text{ \AA}$ com etilenoglicol) e a estabilidade estrutural da illita (pico fixo em $10 \text{ \AA}$, mesmo após aquecimento). O colapso da esmectita e a degradação parcial da caulinita após calcinação, bem como a resistência térmica da illita.

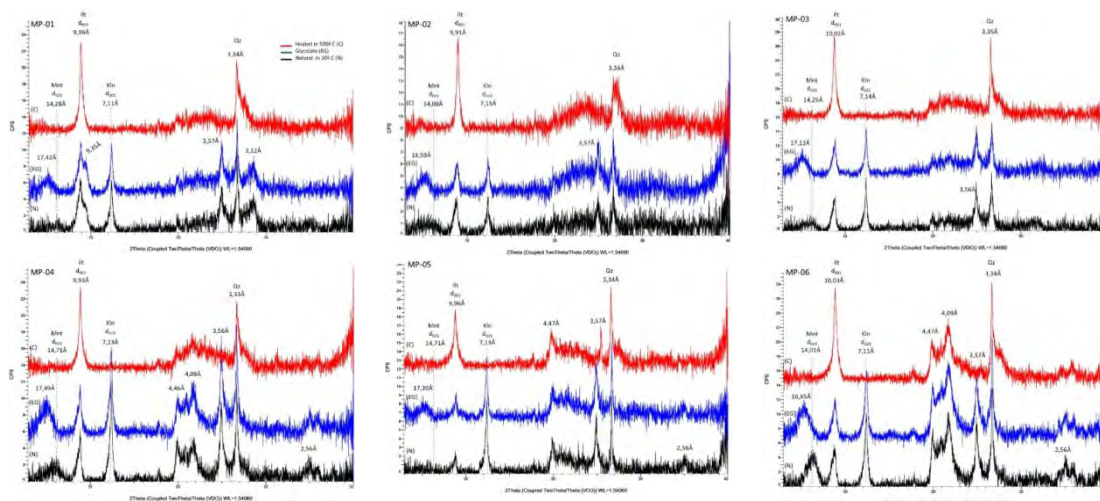


Figura 7: Difratomogramas de DRX para amostra natural - tratadas com peróxido de hidrogênio (preto), solvatadas com etilenoglicol (azul) e calcinadas a 500 °C (vermelho).

5. CONCLUSÕES

Ao longo deste estudo, foi possível aprofundar o conhecimento sobre os argilominerais presentes nas bentonitas da Formação Tremembé, permitindo a partir da caracterização mineralógica a identificação de suas principais diferenças. A análise integrada por DRX em lâminas orientadas sob diferentes tratamentos, FRX, MEV e granulometria permitiu identificar a predominância de illita, acompanhada por fases subordinadas de esmectita (montmorillonita) e caulinita. A constância do pico basal em 10 Å após tratamento com etilenoglicol e calcinação a 500 °C reforça a estabilidade estrutural da illita como principal argilomineral. A composição química revelou teores elevados de SiO_2 e Al_2O_3 , além de concentrações compatíveis de Fe_2O_3 e K_2O , em conformidade com a mineralogia identificada. As imagens de MEV mostraram partículas lamelares e porosas, compatíveis com argilominerais de origem mista, tanto autigênica quanto detrítica, enquanto os dados granulométricos evidenciaram variações sistemáticas ao longo do perfil estratigráfico, com frações mais finas concentradas nas camadas inferiores. A associação entre dados mineralógicos, químicos e texturais indica um ambiente deposicional relativamente estável, com atuação de processos diagenéticos que modificaram parcialmente o sedimento original. Esses resultados confirmam o potencial das bentonitas da Formação Tremembé como elementos fundamentais para reconstrução paleoambiental na Bacia de Taubaté. Estudos complementares, incluindo CTC, MEV-EDS, DTA/TG e análise isotópica, estão em andamento para aprofundar a compreensão sobre a gênese, reatividade e aplicabilidade dessas argilas em contextos geológicos e industriais.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento da bolsa de iniciação científica, ao Prof. Dr. Luiz Carlos Bertolino pela orientação, à MSc. Raquel Nicolau pelas valiosas contribuições, à equipe do Laboratório de Argilas Aplicadas (LAA) e ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pelo suporte técnico e infraestrutura fornecidos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRINDLEY, G.W.; BROWN, G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. London: **Mineralogical Society**, 1980.

COELHO, A.C.V.; SANTOS, P. de S.; SANTOS, H. de S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 146-152, 2007.

MEUNIER, A.; BORTOLUZZI, E.C.; MEXIAS, A. S. **Mundo das argilas**. Edição bilíngue. Porto Alegre: Editora UFRGS, 2016.

NICOLAU, R.B.X.; ANTONIOLI, L.; DINO, R.; PORTELA, H.A.; ENEAS, G.O. Palynological, palynofaciological and organic geochemistry analysis of Oligocene microclastic sediments from the Tremembé Formation – São Paulo State, Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 138, p. 104868, 2024.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA GRANADA DE GONDITOS DA SEQUÊNCIA METAVULCANOSSEDIMENTAR RIO DAS MORTES, MG

QUIMICAL COMPOSITION OF GARNET IN GONDITES FROM RIO DAS MORTES METAVULCANO-SEDIMENTARY SEQUENCE, MG

Mariana Barcellos da Silva

Aluna de Graduação do curso de Geologia 7º período, UFRJ

Período PIBIC: setembro de 2024 a agosto de 2025

mbarcellos64@gmail.com

Reiner Neumann

Orientador, geólogo, D.Sc.

rneumann@cetem.gov.br

Matheus Lamas Machado

Coorientador, geólogo, M.Sc.

mattlamachado@gmail.com

Ciro Alexandre Ávila

Orientador, geólogo, D.Sc.

avila@mn.ufrj.br

RESUMO

A granada é um mineral comum em rochas ígneas e metamórficas e sua composição química é utilizada na indústria do petróleo para caracterização da proveniência do material sedimentar. O presente trabalho caracterizou grãos de granada de cinco amostras de gonditos, que fazem parte da sequência metavulcanossedimentar Rio das Mortes por difração de raios X (DRX) e por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS) visando obter sua composição química e obter seus *end members* nos diagramas de classificação. A maioria dos gonditos estudados são compostos por spessartina e quartzo, enquanto uma amostra apresenta rodonita, anfibólio de Mn e spessartina. Litioforita, pirolusita e criptomelana são minerais secundários. As análises apontaram spessartina (45-80%) como o principal *end member*, enquanto almandina (5-20%), grossulária (5-30%) e piropo (2-5%) ocorrem de forma mais restrita. Os dados sugerem que o campo da granada associada a gonditos deve ser ampliado nos diagramas de proveniência sedimentar, implicando em novas rochas fontes para bacias sedimentares.

Palavras chave: DRX; MEV-EDS; spessartina; gondito; diagrama de proveniência.

ABSTRACT

Garnet is a common mineral igneous and metamorphics rocks, and its chemical composition is widely utilized in petroleum industry for the characterization of provenance sediment. The present research characterized garnet grains of five gondites samples (3,5,6,15 e 20B), which are part of metavulcanosedimentary sequence Rio da Mortes, for X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy with energy dispersive (SEM-EDS), aims to determine their chemical composition and plot their end-members in provenance classification diagrams. Most of gondites samples are composed for spessartine, quartz, while a sample consists of rhodonite, Mn-amphibole and spessartine. Lithiophorite, pyrolusite, and cryptomelane supergene minerals. The analyses identified spessartine (45–80%) as the dominant end member, whereas almandine (5–20%), grossular (5–30%), and pyrope (2–5%) occur in more limited proportions. The data suggest that the garnet field associated with gondites should be expanded in sedimentary provenance diagrams, implying new potential source areas for sedimentary basins.

Keywords: XRD; SEM-EDS; spessartine; gondite; provenience diagrams.

1. INTRODUÇÃO

Gondito é uma rocha metamórfica constituída essencialmente por quartzo e silicatos de manganês (granada, rodonita, anfibólio), cujo protólitos corresponderia a um precipitado químico manganífero. Quando alterados intempericamente, os silicatos possibilitam a formação de diversos óxidos e hidróxidos de Mn (criptomelana, pirolusita, hollandita) e, consequentemente, seu aproveitamento econômico (AFONSO, 2019). No contexto geológico do Cinturão Mineiro ocorrem diversas exposições de gonditos associados ao pacote sedimentar da sequência metavulcanossedimentar Rio das Mortes, que estão sendo explotados na atualidade. Na região entre as cidades de Ibituruna e Conselheiro Lafaiete afloram dois tipos de gonditos, sendo um composto de quartzo e granada de Mn e o outro que apresenta quartzo, rodonita e um anfibólio de Mn como minerais principais, enquanto a granada ocorre em menor quantidade.

A granada é um mineral que é formado em rochas ígneas e metamórficas, sendo também muito comum nas rochas sedimentares como um mineral detrítico, devido a sua elevada dureza (6,5-7,0), alta densidade ($4,18 \text{ g/cm}^3$) e ausência de clivagem (MANGE & MORTON, 2007). Essas feições, conjuntamente com seu amplo espectro composicional, possibilitam a sua utilização no estudo de proveniência das rochas sedimentares, principalmente na associação da sua composição química com a sua rocha fonte.

Dentro desse contexto, o supergrupo da granada é subdividido em cinco grupos (GREW et al., 2013): henritermierita (silicato), bitkleita (óxido), scholormita (silicato), granada (silicato), berzeleliita (vanadato e arsenato). O grupo da granada é representado principalmente por sperssatina ($\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{O}_{12})$), almandina ($\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{O}_{12})$), piropo $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{O}_{12})$, grossulária ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{O}_{12})$), andradita ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{Si}_3\text{O}_{12})$) e uvarovita $\text{CaCr}(\text{Si}_3\text{O}_{12})$. Diagramas de proveniência foram confeccionados para a caracterização da fonte dos grãos de granada presentes nas rochas sedimentares (MANGE & MORTON, 2007; COSTA & REMUS, 2016). Porém, raramente, a granada presente nos gonditos foi utilizada na base de dados desses diagramas, pois essas são muito ricas em Mn, possuem distribuição restrita e são semelhantes a aquelas de granitos e pegmatitos.

2. OBJETIVO

Os objetivos desse trabalho envolvem descrever as principais características texturais e mineralogia de gonditos focado nos grãos de granada e suas inclusões sólidas, de cinco amostras por: difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), bem como obter a composição química desse mineral e de suas inclusões sólidas por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A partir da composição química obtida na granada, pretende-se estabelecer um campo composicional para grãos de granada oriundos de gonditos nos diagramas discriminantes de proveniência sedimentar.

3. METODOLOGIA

A coleta de material para a preparação das amostras foi realizada em 5 pontos, sendo dois afloramentos de gonditos da frente de lavra na mina EMFX em Penedo (amostras 5 e 6), dois de lavras distintas da mineração Monte Azul (amostras 3 e 15) e um ponto de um colúvio com blocos de gondito (amostra 20B) próximo a estrada Lavras – São João del Rei.

Em laboratório, fragmentos representativos dos gonditos foram britados abaixo de 1 mm e pulverizados para < 300 micrômetros. Desse material foi selecionada uma alíquota de 30 g, que foi pulverizada para < 106 micrômetros. Desta foram selecionados 3g, que foram moídas a úmido no moinho micronizador McCrone para análise de DRX, e 5g para análise química e o restante foi arquivado. A aquisição dos dados de DRX foi realizada em um difratômetro *Bruker D8 Avancem Eco* com tubo selado de Cu, medições entre 4 e $105^\circ 2\theta$ em passos de $0,01^\circ$. Os contramoldes das amostras representativas dos gonditos foram utilizados na confecção de seções polidas para análise em MEV ZEISS Sigma 300 acoplado a dois EDS Bruker 6I60 operado com abertura de $30 \mu\text{m}$, 20 kV e distância de trabalho de 8 mm. Para as análises, os fragmentos foram serrados, embutidos em resina epóxi, polidos e recobertos com carbono.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises por DRX apontam que as amostras 3, 5, 6 e 20B são compostas majoritariamente por spessartina, quartzo e goethita (71-98%), enquanto a amostra 15 diverge das demais e apresenta elevada proporção de rodonita e anfibólio de Mn (Figura 1). Os teores de granada nas amostras 3, 5, 6 e 20B são bem elevados e variam de 45 a 75%, enquanto na amostra 15 alcança somente 19% e são inferiores aos de rodonita e anfibólio de Mn. Os minerais de alteração intempérica nas amostras correspondem a goethita, criptomelana, pirolusita, litioforita e caolinita, onde a goethita predomina em todas as amostras, com exceção da amostra 15, onde litioforita (5,3%) ocorre em maior proporção. Caolinita alcança 13% na amostra 3, enquanto criptomelana + pirolusita variam entre 1 e 4,5% (Figura 1).

Nas análises químicas dos gonditos observou-se elevadas concentrações de SiO₂ nas amostras 5 e 20, pois essas exibem maior proporção de quartzo. A amostra 15 apresenta valor similar de SiO₂ (Tabela 1) apesar de apresentar pouco quartzo (3%), estando essa feição associada à presença de rodonita e de anfibólio de Mn, que exibem maior proporção de SiO₂ do que a spessartina (Figura 1). As amostras 6 e 15 exibem elevados valores de MnO devido a presença de spessartina + pirolusita + criptomelana na amostra 6 e de spessartina + rodonita + anfibólio de Mn na amostra 15 (Tabela 1 e Figura 1). O baixo valor de Al₂O₃ na amostra 15 em relação as demais condicionou a presença de rodonita e anfibólio de Mn em elevada proporção (60%), tendo em vista que esses minerais não apresentam esse elemento em sua estrutura. É possível de se sugerir uma relação similar para o Fe₂O_{3T}, que é maior nas amostras com maior proporção de goethita (amostras 5 e 6), enquanto o MgO e o CaO são mais elevados na amostra 15 que apresenta além da spessartina, rodonita e anfibólio de Mn (Tabela 1).

A presença de rodonita na amostra 15 ocasiona uma queda no percentual de spessartina, tendo em vista que ocorre uma redistribuição entre alguns elementos (Al, Mn, Mg, Ca e Si) durante o metamorfismo e formação da rodonita e granada.

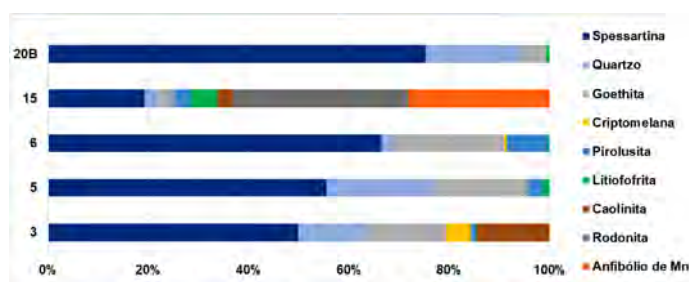


Figura 1: Análise modal das principais fases minerais representativas por DRX.

Tabela 1: Análise química (FRX) dos principais óxidos das amostras analisadas. PPC – Perda por calcinação.

AMOSTRAS	SiO ₂	MnO	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O _{3TOT}	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	PPC	Total
COMANGA 5	35,11	27,03	0,76	12,08	15,77	0,22	2,79	nd	nd	0,12	5,50	99,38
COMANGA 6	19,66	37,36	0,99	15,55	13,03	0,36	1,57	nd	nd	0,09	10,38	98,99
COMANGA 15	34,62	36,35	0,16	3,14	11,94	2,81	6,00	nd	0,08	0,08	4,28	99,45
COMANGA 20B	42,41	23,20	0,26	15,69	7,46	0,25	7,94	nd	nd	0,02	2,53	99,76

No estudo por MEV observou-se diferentes padrões texturais associados à granada nos gonditos: i) textura granular em todas as amostras com grãos subédricos de spessartina, tamanho variado e presença de inclusões de quartzo (Figura 2A-B) e de sulfetos de Fe-Ni-Cu-Zn (Figura 2C), com exceção da amostra 6; ii) grãos fortemente agrupados, formando aglomerados sem material intersticial entre eles. Figura 2D-E); e iii) textura zonada na granada com núcleo mais rico em Mn e borda em Ca (Figura 2E-F).

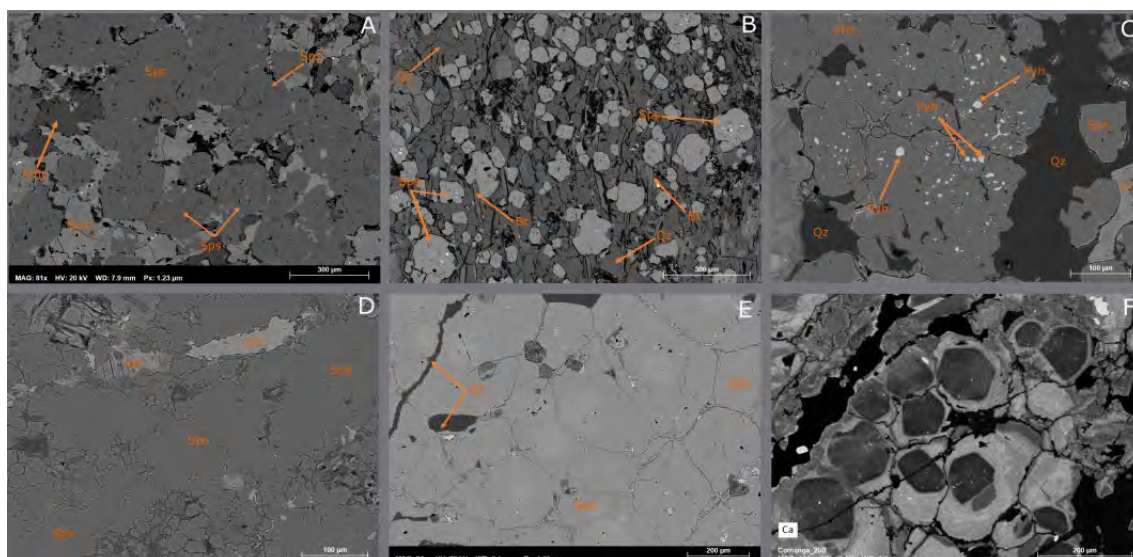


Figura 2: Imagens de elétrons retroespalhados dos grãos de granada de gonditos. A) Grãos subédricos de spessartina (Sps) com inclusões de quartzo concentradas no núcleo do grão. Presença de anfibólio (Amp) e bixbita (Bxb) na matriz entre os grãos. B) Grãos euédricos de spessartina (Sps) associados ao quartzo (Qtz). C) Inclusões de pirrotita (Pyh) nos grãos de spessartina (Sps) que estão fortemente agrupados. D) Grãos de spessartina (Sps) fortemente agrupados e presença de ilmenita (Ilm) alongada. E) Grãos de spessartina (Sps) zonados. F) Mapa de raios X (intensidade $\text{CaK}\alpha$) ilustrando o zonamento da granada com núcleo rico em Mn e borda rica em Ca.

Nas análises por EDS caracterizou-se que a contribuição do Mn nos gonditos é proveniente essencialmente dos silicatos e oxi-hidróxidos (spessartina, rodonita, anfibólio de Mn, pirolusita, criptomelana, litioforita), enquanto goethita pode apresentar quantidades entre (35-55%) de Mn em sua estrutura. Os grãos de granada das amostras 5, 6 e 15 são muito mais enriquecidos no diagrama de Mange & Morton (2007) em Mn-Fe (Figura 3A), enquanto as amostras 3 e 20B exibem maior conteúdo em Ca e se aproximam do vértice Grs+Adr+Uv (Figura 3A) e PGAU (Figura 3B). A amostra 15 apresenta, ainda, grãos zonados e enriquecidos em Ca na borda (Figura 3B), enquanto o centro exibe composição similar a das amostras 5 e 6 (Figura 3A). Nas amostras 5 e 20B, os grãos de granada variam fortemente em relação ao conteúdo de Mn e Ca em ambos os diagramas, enquanto a amostra 3, excepcionalmente, apresenta enriquecimento do *end member* almandina (Figura 3B).

5. CONCLUSÕES

A composição química dos *end members* dos grãos da granada do gondito é representada por spessartina (45-80%), com variações no conteúdo de almandina (5-20%), grossulária (5-30%) e piropo (2-5%). As amostras estudadas plotam nos campos Bi (granitoides) e Bii (rochas metassedimentares de baixo grau) no diagrama de Mange & Morton (2007), indicando uma limitação desse diagrama para classificação da granada oriundos de gonditos. O diagrama de Costa & Remus (2016) possui um campo específico para granitos + pegmatitos + gonditos, porém a grande maioria das amostras estudadas excedem o conteúdo de PGAU para fora desse campo, principalmente devido ao enriquecimento em Ca na granada. Os dados obtidos sugerem que o campo da granada associada a gonditos deve ser ampliado nos diagramas de proveniência sedimentar já existentes implicando em novas rochas fontes para bacias sedimentares.

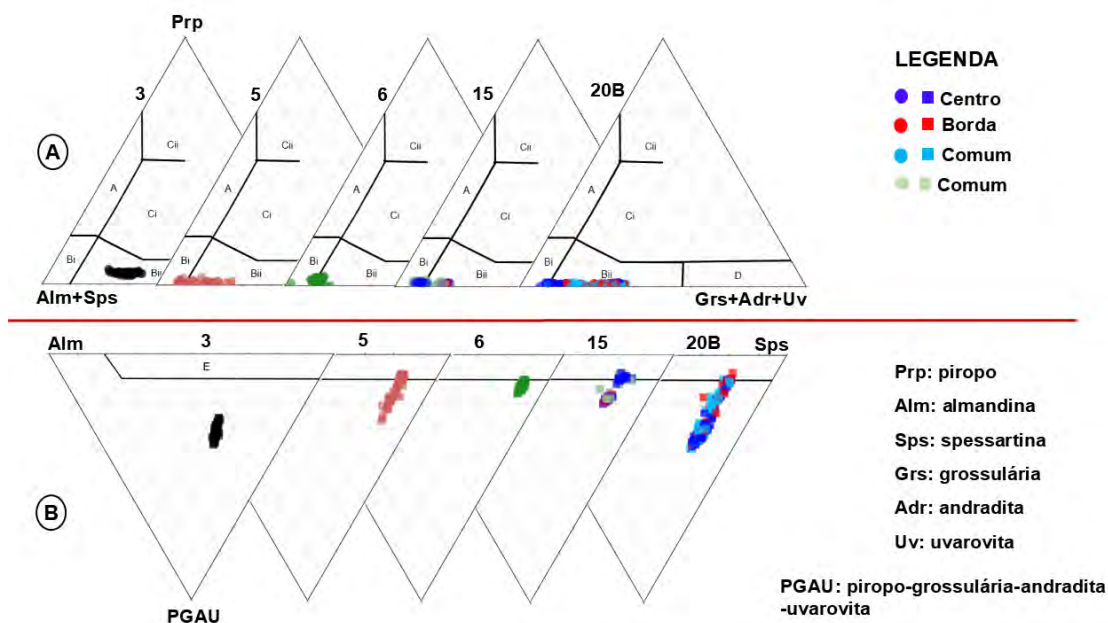


Figura 3: Diagramas ternários de proveniência da granada. A) Diagrama de Mange & Morton (2007): A- rochas metassedimentares de alto grau (paragnaisses, charnockitos e granulitos); Bi-granitoides e pegmatitos; Bii- rochas metassedimentares de baixo a médio grau (fácies anfibolito); Ci- rochas metamórficas máficas, como anfibolitos e gnaisses básicos; Cii- rochas metamórficas ultramáficas, piroxenitos e peridotitos; D -rochas metacabornáticas e calcissilicáticas que sofreram metamorfismo regional ou de contato (escarnito). B) Diagrama de Costa & Remus (2016). E: pegmatitos, aplitos graníticos e gonditos.

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 pela bolsa de iniciação científica e incentivo financeiro para a pesquisa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFONSO, J.C. 2019. Manganese in Brazil: Discovery, extraction, consumption and marketing from a historical perspective. *Química Nova*, 42(10): 1172-1183
- COSTA, C.Z; REMUS, M.V.D. 2016. Proveniência dos arenitos da Bacia de Campos (Andar Alagoas) por meio da composição da granada. *Geologia USP - Serie Científica*, 16(2): 83-100.
- GREW, E.S.; LOCKOCK, A.J.; MILLS, S.J.; GALUSKINA, I.O.; GALUSKIN, E.V. & GALENIUS, U. 2013. Nomenclature of the garnet supergroup. *American Mineralogist*, 98(4): 785-810.
- MANGE, M.A; MORTON A.C. 2007. Geochemistry of heavy minerals. In: MANGE, M.A. & WRIGHT, D.T. (eds.). Heavy minerals in use. Elsevier, p. 345-391.

BIOINDICADORES APLICADOS A DIFERENTES REMINERALIZADORES DO SOLO

BIOINDICATORS APPLIED TO DIFFERENT SOIL REMINERALIZERS

Mayara Machado Melila Marinato

Aluna de Graduação em Engenharia de Minas, 9º período, Instituto Federal de
Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo - IFES
Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: setembro de 2024 a agosto de 2025
mayaramachado958@gmail.com

Guilherme de Resende Camara

Orientador, Engenheiro Agrônomo, D.Sc.
g.camara@cetem.gov.br

Leonardo Luiz Lyrio da Silveira

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

RESUMO

O setor de rochas ornamentais é responsável pela geração de grandes volumes de resíduos, e o uso do pó de rocha como remineralizador de solos surge como uma alternativa ambientalmente sustentável. Este estudo teve como objetivo avaliar, de forma preventiva, os possíveis efeitos adversos da aplicação de remineralizadores, frequentemente utilizados em altas dosagens, sobre o ecossistema edáfico, utilizando a minhoca *Eisenia andrei* como bioindicador. Foram realizados testes laboratoriais de fuga e de mortalidade, seguindo normas técnicas nacionais e internacionais. Os resultados indicaram a distribuição homogênea dos organismos, sem preferência significativa pelo solo controle e a ausência de mortalidade. Todos os critérios de validação dos testes foram atendidos, sugerindo que o material avaliado não apresenta toxicidade aguda. A análise dos dados respalda seu potencial uso agrícola, embora sejam recomendados estudos adicionais e eventuais ajustes nos protocolos para garantir a ausência de efeitos crônicos. Este trabalho visa complementar os protocolos agronômicos previstos na Instrução Normativa nº 5/2016, do Ministério da Agricultura e Pecuária (Mapa), contribuindo para a aplicação segura e sustentável desses insumos em solos agrícolas.

Palavras-chave: Ecotoxicidade, *Eisenia andrei*, pó de rocha, agrominerais, economia circular.

ABSTRACT

The ornamental stone sector generates large volumes of waste, and the use of rock dust as a soil remineralizer has emerged as an environmentally sustainable alternative. This study aimed to preventively assess the possible adverse effects of the application of remineralizers, often used in high dosages, on the edaphic ecosystem, using the earthworm *Eisenia andrei* as a bioindicator. Laboratory escape and lethality tests were carried out according to national and international technical standards. The results indicated no mortality and homogeneous distribution of the organisms, with no significant preference for the control soil. All the validation criteria for the tests were met, suggesting that the material evaluated does not present acute toxicity. The analysis of the data supports its potential agricultural use, although further studies and possible adjustments to the protocols are recommended to guarantee the absence of chronic effects. This work aims to complement the agronomic protocols provided for in Normative Instruction No. 5/2016 of the Ministry of Agriculture and Livestock (Mapa), contributing to the safe and sustainable application of these inputs in agricultural soils.

Keywords: Ecotoxicity, *Eisenia andrei*, rock dust, agrominerals, circular economy.

1. INTRODUÇÃO

A indústria brasileira de rochas ornamentais possui grande relevância econômica, com o Estado do Espírito Santo desempenhando um papel de liderança. No ano de 2023, as exportações capixabas corresponderam a expressivos 82,2% do total nacional, conforme dados da Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais (ABIROCHAS, 2024). Apesar dessa proeminência produtiva, o setor enfrenta o desafio da geração de uma vasta quantidade de resíduos (estéreis e rejeitos). A inviabilidade de aproveitamento da rocha, seja por falta de competência do maciço, por baixa tecnologia de extração e aproveitamento ou por não conformidade com as exigências estéticas do mercado, resulta em uma produção de estéreis na lavra que oscila entre 40% e 60% (ANDRADE, 2021).

Essa volumosa quantidade de material descartado impulsionou a busca por soluções que reduzam o impacto ambiental e fortaleçam a economia circular. Dentre as iniciativas, destaca-se a valorização do pó de rocha como remineralizadores de solos, visando contribuir para a esta problemática social e ambiental (MARINATO; CAMARA, 2023). Contudo, faz-se necessário um exame ambiental mais aprofundado sobre os efeitos adversos do uso desses resíduos como remineralizadores de solos.

Para tal, a aplicação de testes de ecotoxicidade utilizando bioindicadores é de suma importância. As minhocas são reconhecidas como eficazes bioindicadores ambientais, dada sua sensibilidade a modificações no ambiente, incluindo variações na fertilidade do solo e a presença de contaminantes em seu habitat (BROWN & DOMÍNGUEZ, 2010). Considerando a vasta geração de resíduos pela indústria de rochas ornamentais e o uso do pó de rocha como remineralizador de solos, é essencial investigar sua ecotoxicidade e validar a segurança e a sustentabilidade desse material, fornecendo base científica para práticas ambientais responsáveis.

2. OBJETIVO

Com este trabalho objetivou-se avaliar preventivamente os efeitos adversos da aplicação de remineralizadores de solo, comumente aplicados em altas dosagens, sobre o ecossistema edáfico. Essa análise visa complementar os protocolos agrônômicos previstos na Instrução Normativa nº 5/2016 do Ministério da Agricultura e Pecuária - Mapa (BRASIL, 2016), trazendo importantes premissas quanto a garantia sustentável de aplicação desses insumos nos solos agrícolas.

3. METODOLOGIA

3.1. Resíduo-Teste (Remineralizador)

Análises laboratoriais do resíduo-teste (remineralizador) consistiram na caracterização química e mineralógica das amostras (análise petrográfica; homogeneização; peneiramento; quarteamento; ajuste e classificação granulométrica; determinação da composição química por Fluorescência de Raios X – FRX; determinação da composição mineralógica por Difração de Raios X – DRX; quantificação do teor de dióxido de silício (SiO_2 – sílica livre) das amostras pelo método de Rietveld, teste de solubilização para análise de Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT) e determinação do potencial hidrogeniônico (pH).

3.2. Organismo-Teste

O organismo utilizado como bioindicador nos ensaios ecotoxicológicos foi a minhoca *Eisenia andrei*, espécie reconhecida internacionalmente por sua sensibilidade a contaminantes no solo e amplamente utilizada em testes de toxicidade. Inicialmente, uma população de organismos foi cedida pela Universidade Federal do Espírito Santo – UFES e multiplicadas no Laboratório Multiusuário de Solos do Centro de Tecnologia Mineral – LABSOL/CETEM, originando a matriz de obtenção dos organismos. Em laboratório, os organismos são mantidos em condições

controladas de temperatura (20 ± 2 °C), umidade (60–80%) e fotoperíodo (12 h luz/12 h escuro), em substrato composto por solo artificial padrão (70% areia, 20% caulim e 10% turfa) previamente umedecido com água destilada.

3.3. Aclimação dos Organismos-Teste

Antes do início dos ensaios ecotoxicológicos, os exemplares de *Eisenia andrei* foram submetidos a um período de aclimação em laboratório, por 48 horas. Durante as primeiras 24 horas, os organismos coletados da matriz foram mantidos em recipientes plásticos contendo solo natural (solo controle utilizado nos testes subsequentes), umedecido com água destilada até 60% da capacidade de retenção de água. As condições ambientais foram controladas, com temperatura de 20 ± 2 °C e ausência de luz. Após, os organismos foram previamente separados e acondicionados em placas de Petri contendo papel absorvente umedecido, por 24 horas, nas mesmas condições de temperatura e luminosidade anteriormente descritos, para expurgo intestinal.

3.4. Teste de Fuga (Bioensaios de Fuga)

O teste de fuga (*avoidance test* – ISO) foi conduzido de acordo com os procedimentos descritos nas normativas NBR/ISO 17512-1 (ABNT, 2011), com o objetivo de detectar respostas comportamentais rápidas dos organismos frente à exposição aos resíduos em solo.

O ensaio foi realizado em recipientes plásticos (recipientes-teste), contendo duas seções de mesma área, separadas por uma divisória plástica: uma contendo solo controle (não contaminado) e a outra contendo solo tratado (contaminado) com o resíduo (remineralizador), sem incubação prévia, o qual denominaremos de ‘Grupo A’. O ensaio foi executado com 5 réplicas. Foram utilizadas 10 minhocas adultas, com clitelo visível, por réplica. Após a disposição dos solos nos recipientes-teste, em mesmo volume entre as seções, a divisória é retirada e as minhocas são depositadas na linha de separação entre as duas seções. Os recipientes foram mantidos em condições controladas de temperatura (20 ± 2 °C), umidade (60–80%) e fotoperíodo (ausência de luz) por 48 horas, após as quais foi avaliada a distribuição dos organismos entre as seções.

Para a validação do teste de fuga é necessário o atendimento a duas condicionantes: (i) homogeneidade da distribuição dos organismos e; (ii) ausência de mortalidade. Para isso, cinco réplicas adicionais contendo apenas o solo natural puro (solo controle, não contaminado) em ambas as seções dos recipientes-teste foram adicionadas ao teste (*dual control test* – Grupo B). Ao final das 48 horas, o teste será considerado válido quando a homogeneidade da distribuição dos organismos estiver entre 40 e 60% entre seções e mortalidade ou ausência de minhocas por réplica menor ou igual a 10%.

Para o teste de fuga, a significância dos resultados obtidos foi avaliada pelo Teste Exato de Fisher (CESAR et al., 2015). Por fim, é feito o cálculo do percentual de fuga para expressar a preferência dos organismos pelo solo controle, com base na equação $x = [(nc - nt) / N] \times 100$, onde: x é a fuga, expressa em porcentagem; nc é o número de minhocas encontradas no solo controle, por recipiente-teste ou somadas em todas as réplicas; nt é o número de minhocas encontradas no solo-teste, por recipiente-teste ou somadas em todas as réplicas; e N é o número total de minhocas introduzidas no ensaio.

3.5. Teste de Mortalidade (Letalidade / Bioensaio Agudo)

O teste de mortalidade foi conduzido seguindo as normativas OECD 207 (OECD, 1984), ISO 11268-1 (ISO, 2012), NBR 15537 (ABNT, 2014) e ASTM E1676 (ASTM, 1995), com duração de 14 dias.

Solo natural tratado com o resíduo, sem incubação prévia e em superdosagem única (40 toneladas por hectare) foi acondicionado em recipientes plásticos de 1 litro, em cinco réplicas, nas quais foram introduzidas 10 minhocas adultas por réplica. A umidade foi ajustada

para 60% da capacidade de retenção de água do solo. Durante o período do ensaio, os recipientes foram mantidos sob as mesmas condições de temperatura e fotoperíodo descritas anteriormente. Ao final dos 14 dias, foi verificada a mortalidade dos organismos, considerando como mortos aqueles que não respondessem ao estímulo tátil.

Para a validação do teste de mortalidade é necessário o atendimento a uma condicionante: mortalidade em solo natural (solo controle, sem contaminação) $\leq 10\%$. Para isso, cinco réplicas adicionais contendo apenas o solo natural foram adicionadas ao teste. Para a análise dos resultados, calcula-se a média e o desvio padrão do número de indivíduos no solo-teste. A significância das diferenças de mortalidade obtidas em cada tratamento e a amostra controle foram avaliadas com auxílio de ANOVA, seguida do teste de Dunnet.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Resíduo-Teste (Remineralizador)

O resíduo-teste em estudo trata-se de um estéril proveniente da extração de rocha ornamental oriunda de uma lavra localizada no município de Venda Nova do Imigrante, Espírito Santo, cuja classificação petrográfica descreve como minerais predominantes o plagioclásio (30%) seguido de microclina (30%), quartzo (15%), biotita (13%), hornblenda (7%) e ortopiroxênio (5%), sendo, então, classificada como rocha silicática, de cor cinza esverdeado, estrutura maciça, textura levemente orientada e granulação grossa.

Para realização da Análise Granulométrica por Peneiramento foram utilizados 300,00g do material em estudo. Deste volume, 100% das partículas foram passantes nas peneiras ABNT 4, 7, 10, 20 e 50. Estes resultados nos permitem confirmar que o material está de acordo com a faixa granulometria denominada FILLER, prevista na IN 05/2016 (BRASIL, 2016).

A composição química obtida por FRX apresentou como principais elementos: SiO₂ (53,00%), Al₂O₃ (13,10%), CaO (8,24%), K₂O (7,60%), Fe₂O₃ (7,36%), MgO (4,78%), TiO₂ (1,66%), P₂O₅ (2,01%) e outros (2,27%). O resíduo-teste apresenta natureza alcalina, com potencial hidrogeniônico equivalente a 8,06. A composição química obtida através do teste de solubilização do apresentou como resultado os seguintes elementos: As (< 1,00 mg/L), Hg (< 0,01mg/L), Pb (2,20 mg/L) e Cd (< 0,003 mg/L).

4.2. Teste de Fuga (Bioensaios de Fuga)

O presente teste de fuga foi considerado válido frente as condicionantes descritas no tópico 3.4, visto ter apresentado, ao final das 48 horas, distribuição dos organismos de 54% e 46% entre seções (*dual control test* – Grupo B), o que caracteriza a homogeneidade da distribuição das minhocas no recipiente-teste, e mortalidade ou ausência de minhocas por réplica igual a 0%, fato que valida a objetividade do teste em detectar efeitos subletais.

A média final do percentual de fuga foi equivalente a -8,00% para o Grupo A (organismos dispostos em solo contaminado em uma das seções), indicando que não houve fuga significativa para o compartimento de solo controle (considera-se ausência de fuga para valores negativos). O desvio padrão foi de 70,1%, demonstrando alta variabilidade entre as replicatas. Para o Grupo B o cálculo do percentual de fuga do solo-teste foi de 8,00%, com desvio padrão de 46,0%, indicando uma leve preferência das minhocas por um dos lados, mesmo sendo compostos pelo mesmo tipo de solo.

Em relação ao Teste Exato de Fisher aplicado ao Grupo A, não foi observado significância entre ao dados ($p = 0,245$, ou seja, $p > 0,05$), o que significa que não há evidência estatística suficiente para rejeitar a hipótese nula. Isso indica que não houve preferência significativa das minhocas pelo solo controle em detrimento do solo teste. Em outras palavras, os organismos se distribuíram aleatoriamente ou apresentaram uma preferência muito leve, estatisticamente equivalente a uma distribuição aleatória. Já para a análise do duplo-controle (Grupo B), cujo objetivo é verificar a homogeneidade da distribuição das minhocas entre dois compartimentos

com o mesmo solo, o p-valor bilateral foi de 0,841, também não significativo ($p > 0,05$). Isso confirma que a distribuição dos organismos foi homogênea, como esperado em um sistema equilibrado. Portanto, não houve influência de fatores externos no comportamento das minhocas, como iluminação desigual, gradientes de umidade ou temperatura, reforçando que o sistema de ensaio está adequadamente controlado.

4.3. Teste de Mortalidade (Letalidade / Bioensaio Agudo)

Não foi registrada mortalidade em nenhuma das repetições, tanto para o grupo exposto ao solo controle (Grupo B) quanto para o grupo exposto ao solo-teste (Grupo A). Todos os organismos permaneceram vivos ao final do período de 14 dias de exposição. Quando não há diferença estatística significativa na mortalidade entre o solo-teste e o solo controle (e, neste caso, não houve mortalidade em nenhum dos grupos), o resultado deve ser expresso como "não tóxico", indicando que sob as condições do ensaio propostas para a espécie *Eisenia andrei* neste experimento, o solo-teste (com a presença do remineralizador) não induziu efeitos letais agudos. A ausência de mortalidade sugere que a concentração ou a natureza dos potenciais contaminantes presentes no remineralizador testado não foram suficientes para causar a morte dos organismos-teste em um período de 14 dias, mesmo em superdosagem de aplicação.

5. CONCLUSÕES

Os ensaios realizados com *Eisenia andrei* indicaram que o resíduo-teste (remineralizador) avaliado não apresentou toxicidade aguda, conforme os testes de fuga e letalidade. Não houve mortalidade nem preferência significativa pelo solo controle, e todas as condicionantes de validação foram atendidas.

Dessa forma, os resultados validam a segurança ecotoxicológica preliminar do remineralizador analisado, garantindo sua sustentabilidade ambiental. Sugere-se, no entanto, a realização de estudos complementares para avaliar possíveis efeitos crônicos e impactos em outros organismos do solo, assim como a realização de incubações prévias do resíduo-teste ao solo, visto que remineralizadores de solos possuem liberação lenta de elementos.

6. AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, a Professora Zélia Gai, da Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, e ao meu orientador, Guilherme Camara.

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. Brasília: Abirochas, 2024.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15537: ecotoxicologia terrestre: ecotoxicidade aguda: método de ensaio para minhocas. Rio de Janeiro, 2014.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR ISO 17512-1/2011: qualidade do solo: ensaio de fuga para avaliar a qualidade de solos e efeitos de substâncias químicas no comportamento: parte 1: ensaio com minhocas (*Eisenia fetida* e *Eisenia andrei*). Rio de Janeiro, 2011.

ANDRADE, M. Metodologia de Construção de Depósito de Estéril de Rocha Ornamental. 2021. 160 f. Monografia (Graduação em Engenharia de Minas) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo, Cachoeiro de Itapemirim. 2021.

ASTM. American Society for Testing and Materials. E1676-95: standard guide for conducting a laboratory soil toxicity test with lumbricid earthworm *Eisenia foetida*. West Conshohocken, 1995.

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.

BROWN, G.; DOMÍNGUEZ, J. Uso das Minhocas como Bioindicadoras Ambientais: Princípios e Práticas. In: O 3º Encontro Latino-Americano de Ecologia e Taxonomia de Oligoquetas, 2010.

CESAR, R.G.; NATAL-DA-LUZ, T.; BIDONE, E.; CASTILHOS, Z.; POLIVANOV, H. & SOUSA, J.P. (2015). Disposal of dredged sediments in tropical soils: Ecotoxicological evaluation based on bioassays with springtails and enchytraeids. *Environmental Science and Pollution Research International*, 22, 2916-924.

ISO. International Organization for Standardization. ISO 11268-1: soil quality: effects of pollutants on earthworms (*Eisenia fetida*): part 1: determination of acute toxicity using soil substrate. Geneva, 2012.

MARINATO, M.; CAMARA, GR. Estéreis de Rochas Ornamentais como Potencial Remineralizador do Solo – Protocolo Agrônomo II. XXXII Jornada de Iniciação Científica e VIII Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. Rio de Janeiro: Cetem, p.199-204, 2024.

OECD. Organization for Economic Co-Operation and Development. Earthworm acute toxicity test. Paris, 1984. 9 p. (OECD. Guideline for testing of chemicals, 207).

ENTRE A TEORIA E A PRÁTICA: UMA ANÁLISE DAS DEFINIÇÕES DE APLS DE BASE MINERAL

BETWEEN THEORY AND PRACTICE: AN ANALYSIS OF THE DEFINITIONS OF MINERAL-BASED

Murilo dos Santos da Silva e Silva

Aluno de Graduação da Geografia 11º período

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: setembro de 2024 a agosto de 2025

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 tem como objetivo analisar diferentes definições de Arranjo Produtivo Local (APL) à luz das especificidades dos APLs de base mineral no Brasil, com o intuito de identificar qual concepção teórica se aproxima mais da realidade empírica desses arranjos. Para isso, foi realizada uma revisão da literatura especializada, com destaque para autores como Patias et al. (2017), Costa (2010) e Lastres e Cassiolato (2003), além da definição institucional apresentada pela plataforma Observatório APL. Em seguida, foi analisado o banco de dados da pesquisa APL Mineral Data, que reúne indicadores socioeconômicos e ambientais sobre APLs de base mineral em diversas regiões do país. Os resultados revelam que ainda existem APLs que apresentam baixo grau de institucionalização, articulação incipiente entre atores e forte dependência de instituições públicas e acadêmicas para sua consolidação. Diante disso, conclui-se que a definição proposta por Lastres e Cassiolato (2003) é a que melhor contempla a realidade dos APLs de base mineral no Brasil, por reconhecer estágios iniciais de articulação entre os atores locais.

Palavras chave: APL, definições base mineral.

ABSTRACT

This study aims to analyze different definitions of Local Productive Arrangements (LPAs) in light of the specific characteristics of mineral-based LPAs in Brazil, with the goal of identifying which theoretical concept most closely approximates the empirical reality of these arrangements. To this end, a review of the specialized literature was conducted, with emphasis on authors such as Patias et al. (2017), Costa (2010), and Lastres and Cassiolato (2003), in addition to the institutional definition presented by the APL Observatory platform. Next, the APL Mineral Data research database was analyzed, which gathers socioeconomic and environmental indicators on mineral-based APLs in various regions of the country. The results reveal that there are still APLs that have a low degree of institutionalization, incipient coordination between actors, and strong dependence on public and academic institutions for their consolidation. Given this, it is concluded that the definition proposed by Lastres and Cassiolato (2003) is the one that best reflects the reality of mineral-based APLs in Brazil, as it recognizes the initial stages of coordination between local actors.

Keywords: APL, definitions, mineral base.

1. INTRODUÇÃO

O debate sobre os Arranjos Produtivos Locais (APLs) ganhou destaque no Brasil a partir do final dos anos 1990, promovendo sua difusão e resultando em diversas políticas voltadas ao desenvolvimento regional (BRASIL, 2023). De forma ampla e sintetizada, um APL refere-se a políticas que buscam promover articulação, interação e cooperação entre empresas e outros atores, como o governo, instituições de ensino e agências de fomento. No entanto, ao analisar esse conceito em diferentes estudos, observa-se a existência de múltiplas definições que, embora apresentem variações sutis, refletem distintas visões e realidades dos APLs no Brasil — especialmente no caso dos APLs de base mineral, que constituem o foco desta pesquisa.

Diante da diversidade de definições sobre Arranjos Produtivos Locais (APLs) existentes na literatura, torna-se evidente que muitas delas não contemplam as especificidades de determinados contextos quando se trata dos APLs de base mineral. Esses arranjos, muitas vezes formados por poucas empresas e articulados com o apoio de universidades ou instituições públicas, apresentam dinâmicas distintas daquelas previstas nos modelos teóricos mais difundidos. Essa desconexão entre teoria e prática pode levar à exclusão ou experiências relevantes. Nesse sentido, a pergunta central que orienta este estudo é: qual definição de APL é a mais apropriada, ou a que mais se aproxima da realidade dos APLs de base mineral no Brasil?

2. OBJETIVOS

Como objetivo principal, busca-se obter a definição que mais se enquadra na realidade estrutural dos APLs de base mineral no Brasil.

Os objetivos específicos buscam:

- Analisar distintas definições de APLs presente na literatura acadêmica e institucional, identificando seus principais elementos conceituais.
- Comparar e relacionar as definições selecionadas com a realidade estrutural dos APLs de base mineral, a fim de identificar aquela que melhor representa suas características e especificidades.

3. METODOLOGIA

O primeiro passo da metodologia consistiu na realização de uma revisão da literatura sobre os Arranjos Produtivos Locais (APLs) de base mineral, com foco em estudos que abordam suas características estruturais e conceituais. Foram analisadas contribuições de diferentes fontes, como a plataforma Observatório APL e trabalhos acadêmicos de autores como Patias et al. (2017), Costa (2010) e Lastres e Cassiolato (2003). Em seguida, analisaram-se os resultados obtidos na pesquisa APL Mineral Data, que se configura como um sistema de indicadores socioeconômicos e ambientais sobre os Arranjos Produtivos Locais de base mineral. A partir disso, compararam-se as respostas obtidas na pesquisa com quatro definições sobre APLs, com o objetivo de identificar aquela que mais se aproxima da realidade dos APLs de base mineral no Brasil.

Vale Ressaltar que o projeto APL Mineral Data identificou 33 APLs de Base mineral ativos no Brasil e aplicou o formulário “Cadastro de Arranjos Produtivos Locais de Base Mineral do Comitê Temático RedeAPLmineral”. Existe APL que está localizado em mais de um estado, como, por exemplo, o APL em Pegmatitos da Paraíba e Rio Grande do Norte, que engloba 32 municípios e um total de 23 empresas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A pesquisa APL Mineral Data contempla respostas de pelo menos 34 perguntas que vão desde informações gerais como nome e localização, até dados e socioeconômicos como: segmento produtivo, número de empregos, quantidades de empresas que compõe o APL, principais

gargalos, presença ou não de financiamento, entre outros. Dessa forma, é a partir desses resultados que faremos a comparação e análise das definições a seguir.

A primeira definição de APL selecionada é apresentada por Patias et al. (2017), segundo os quais:

Os APL, foco deste trabalho, são definidos como agrupamento de entidades situadas em uma mesma localidade e que estão interconectadas pela similaridade e/ou complementaridade caracterizadas pela especialização produtiva, que buscam, por meio da integração e cooperação, uma aprendizagem coletiva e um maior nível competitivo da sua produção, comercialização ou serviço. Sua estrutura é composta por instituições, quer sejam canais de distribuição, fornecedores de infraestrutura especializada, governos e instituições capazes de fornecer conhecimento, treinamento, pesquisas e suporte técnico (FARAH et al., 2009; AFONSO et al., 2012, apud PATIAS et al., 2017, p. 000).

Embora seja uma concepção abrangente e relevante como referência teórica, ela não retrata de forma integral as especificidades dos APLs de base mineral analisados nesta pesquisa. Dessa forma, observou-se que, na prática, muitos desses arranjos enfrentam desafios estruturais e organizacionais significativos, principalmente relacionados à falta de coordenação e integração, logística e infraestrutura na cadeia, treinamento e capacitação, etc. Esses entraves indicam uma distância entre o modelo idealizado e a realidade concreta. Assim, mesmo que a definição apresente certa aderência ao contexto estudado, ela esbarra em limitações relevantes que precisam ser enfrentadas para que os APLs possam se manter ou até existir.

A segunda abordagem adotada é proposta pela plataforma Observatório APL (Brasil, 2023), que define os APL como:

Um aglomerado de empresas estabelecidas em um mesmo território que possuem “especialização produtiva, e mantêm vínculos de articulação, interação, cooperação e aprendizagem entre si e com outros atores locais, tais como: governo, associações empresariais, instituições de crédito, ensino e pesquisa” (BRASIL, 2023, p.1).

Essa definição, embora também se aproxime parcialmente do observado, não contempla a especificidade de alguns APLs de base mineral segundo os quais são formados por apenas duas ou três empresas, como, por exemplo, o APL de Areia no Rio Grande do Norte. Posto isso, é importante frisar que há APLs com muitas empresas envolvidas, mas a pesquisa nos mostra que existem arranjos onde a iniciativa parte de professores universitários, que atuam como gestores envolvendo uma rede restrita de “empresas” locais, instituição de pesquisa financiada pelo CNPQ. Nesse contexto, a articulação e o desenvolvimento de alguns APLs não seguem o modelo mais difundido de ampla mobilização empresarial, mas sim uma lógica mais localizada, impulsionada pelo engajamento acadêmico e pela busca de alternativas para o desenvolvimento local.

A terceira visão é destacada por Costa (2010), que compreende os APLs como:

Um APL pode ser entendido como um grupo de agentes “orquestrados” por um grau de institucionalização explícito ou implícito ao aglomerado que buscam como finalidade, harmonia, interação e cooperação, não esquecendo, vale repisar, que estes elementos ocorrem num ambiente competitivo, no qual há sujeitos com distintos graus de poder e com projetos territoriais diversos e muitas vezes antagônicos. O termo refere-se à concentração de quaisquer atividades similares ou interdependentes no espaço, não importando o tamanho das empresas, nem a natureza da atividade econômica desenvolvida, podendo esta pertencer ao setor primário, secundário ou até mesmo terciário, variando desde estruturas artesanais com pequeno dinamismo, até arranjos que comportem grande divisão do trabalho entre as empresas e produtos com elevado conteúdo tecnológico (COSTA, 2005, p. 127).

Ainda que essa definição possua uma abrangência descritiva do que é um APL, a principal crítica é referente aos projetos territoriais antagônicos que as empresas lidam. No contexto dos APLs de base mineral, observa-se que em muitos casos há ausência de projetos territoriais

consolidados. O que se verifica é que alguns arranjos que contém de duas a três empresas envolvidas, são frequentemente articulados por instituições de ensino e agência de fomento pública que visualizam, através de pesquisas uma oportunidade local de dinamizar uma produção. Portanto, não é a regra nos APLs de base mineral uma estratégia empresarial articulada e integrada ao território, e que por vezes, como citada pelo autor, essas estratégias sejam antagônicas, pois alguns APLs acabam sendo construídos de forma pontual e oportuna, a partir de dificuldades grandes para a sua consolidação.

A quarta e última definição escolhida é proposta por Lastres e Cassiolato (2003) que trabalha com uma visão de APL segundo os quais são:

Aglomerações territoriais de agentes econômicos, políticos e sociais - com foco em um conjunto específico de atividades econômicas - que apresentam vínculos mesmo que incipientes. Geralmente envolvem a participação e a interação de empresas - que podem ser desde produtoras de bens e serviços finais até fornecedoras de insumos e equipamentos, prestadoras de consultoria e serviços, comercializadoras, clientes, entre outros - e suas variadas formas de representação e associação (LASTRES e CASSIOLATO, 2003, p. 21).

Essa definição se aproxima consideravelmente da realidade uma vez que utiliza o termo “incipiente”, segundo o qual expressei que embora haja uma organização de diversos atores, essa relação ainda é bastante embrionária e é preciso de uma consolidação para que haja uma efetividade mais considerável em relação à promoção do desenvolvimento.

5. CONCLUSÕES

Observou-se, ao longo do trabalho, que a literatura apresenta uma diversidade de definições para o conceito de Arranjo Produtivo Local (APL). Contudo, nem todas essas definições se mostram compatíveis com a realidade de determinados APLs de base mineral, uma vez que muitas delas pressupõem elementos estruturais e institucionais que frequentemente estão ausentes nesses arranjos. A partir da análise comparativa entre as definições selecionadas e os dados coletados na pesquisa APL Mineral Data, foi possível identificar limitações conceituais importantes, sobretudo no que diz respeito à forma como esses APLs se organizam e são estruturados. Observou-se que, em muitos casos, os arranjos de base mineral não contam com uma articulação empresarial consolidada, sendo frequentemente impulsionados por universidades ou instituições públicas, e estruturados de maneira pontual e incipiente.

Diante disso, conclui-se que a definição que melhor se aproxima da realidade desses APLs é a proposta por Lastres e Cassiolato (2003). Essa abordagem se destaca por reconhecer a existência de vínculos ainda “incipientes” entre os atores envolvidos, descrevendo de forma mais realista o estágio de articulação e cooperação presente em muitos APLs de base mineral. Logo, ao reconhecer essas especificidades, essa definição contribui para uma compreensão mais adequada dos arranjos, respeitando sua complexidade e suas limitações contextuais.

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, Layza da Rocha Soares, 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

BRASIL. Observatório APL. Disponível em: <http://www.observatorioapl.gov.br/>. Acessado em 28 ago. 2025 (b).

COSTA, E.J.M. Arranjos produtivos locais, políticas públicas e desenvolvimento regional. Brasília: Mais Gráfica Editora, p. 123-182, 2010.

LASTRES, H.M.M.; CASSIOLATO, J.E. Novas políticas na Era do Conhecimento: o foco em arranjos produtivos e inovativos locais. *Parcerias Estratégicas*, n. 17, p. 5-29. 2003. Disponível em: <http://ridi.ibict.br/handle/123456789/235>. Acesso em 28 de jul. 2025.

PATIAS, T.Z.; MARCHI, J.J.; ALVES, L.C.; WITTMANN, Milton Luiz. Governança de arranjo produtivo local: um estudo de caso no APL do Leite de Santana do Livramento, RS, Brasil.

INFLUÊNCIA DA INTERAÇÃO IÔNICA NA ADSORÇÃO DE AMINAS EM SUPERFÍCIES DE QUARTZO

INFLUENCE OF IONIC INTERACTIONS ON AMINE ADSORPTION ONTO QUARTZ SURFACES

Nicholas Morse Willeman

Aluno de Graduação de Nanotecnologia 6º período
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBIC/CETEM: agosto de 2024 a agosto de 2025
morsenicholas@nano.ufrj.br

Maira Rievers Nogueira Alvares

Orientadora, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, D.Sc.
maira.rievers@pq.itv.org

Marisa Bezerra de Mello Monte

Coorientadora, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, D.Sc.
mmonte@cetem.gov.br

RESUMO

A recirculação da água no processo de flotação é fundamental para a sustentabilidade hídrica, porém pode ter efeitos negativos na recuperação e no teor de concentrados de minérios. Esses efeitos são atribuídos ao acúmulo gradual de íons dissolvidos na polpa de minério, os quais podem interagir nas interfaces minerais, alterando os mecanismos de adsorção dos reagentes de flotação. O presente estudo tem como objetivo investigar o impacto de íons na adsorção de amina na superfície do quartzo, fornecendo insights para o desempenho da flotação catiônica reversa do minério de ferro. Para tal finalidade, foram empregadas amostras de água sintética, as quais foram preparadas a partir da adição de íons como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , K^+ , NO_3^- e CO_3^{2-} , em diferentes concentrações. A metodologia envolveu ainda a preparação de amostras de quartzo, tanto em pó quanto na forma de seções polidas. Os ensaios de adsorção de amina em pó de quartzo foram conduzidos para determinar a quantidade de amina adsorvida em função do aumento da força iônica. A seguir, a molhabilidade da superfície do quartzo foi determinada para as diferentes concentrações de amostra de água sintética, na presença de amina, pelo método da gota séssil, empregando um goniômetro. Os resultados indicaram que o aumento da concentração de íons reduz a adsorção da amina na superfície do quartzo e, conseqüentemente diminuindo a hidrofobicidade da superfície deste mineral. A água ultra pura promoveu a maior adsorção do coletor (6,5 ppm), resultando em um ângulo de contato de 56°. Com o aumento da concentração iônica, observou-se uma redução progressiva tanto na adsorção quanto no ângulo de contato. A partir da solução com força iônica de $26 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ocorreu uma queda significativa, com a adsorção reduzida para 2,8 ppm e o ângulo de contato para 33°.

Palavras chaves: Amina, quartzo, adsorção e força iônica.

ABSTRACT

The recirculation of water in the flotation process is fundamental for water sustainability, but it can have negative effects on the recovery and grade of mineral concentrates. These effects are attributed to the gradual accumulation of dissolved ions in the ore pulp, which can interact at mineral interfaces, altering the adsorption mechanisms of flotation reagents. The present study aims to investigate the impact of ions on amine adsorption onto the quartz surface, providing insights into the performance of cationic reverse flotation of iron ore. To this end, synthetic water samples were employed, which were prepared by adding ions such as Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , K^+ , NO_3^- and CO_3^{2-} , at different concentrations. The methodology also involved the preparation of quartz samples, both in powder form and as polished sections. Adsorption tests of amine on quartz powder were conducted to determine the amount of amine

adsorbed as a function of increasing ionic strength. Next, the wettability of the quartz surface was determined for the different concentrations of synthetic water samples, in the presence of amine, using the sessile drop method with a goniometer. The results indicated that the increase in ion concentration reduces the adsorption of amine on the quartz surface and, consequently, decreases the hydrophobicity of the mineral's surface. Ultrapure water promoted the highest collector adsorption (6.5 ppm), resulting in a contact angle of 56°. With the increase in ionic concentration, a progressive reduction was observed in both adsorption and contact angle. Starting from the solution with an ionic strength of $26 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, a significant drop occurred, with adsorption reduced to 2.8 ppm and the contact angle to 33°.

Key words: Amine, quartz, adsorption, ionic strength.

1. INTRODUÇÃO

O minério de ferro é um recurso natural de extrema importância, desempenhando um papel significativo na economia global (WU et al., 2025). No Brasil, a exportação desse minério é um dos principais pilares que impulsionam a economia, a tecnologia e o desenvolvimento do país, sendo essencial em diversos setores e aplicações (MILANEZ; COSTA & WANDERLEY, 2024). A versatilidade do ferro permite sua utilização na construção civil, como em casas, edifícios e pontes, na indústria automotiva, como na fabricação de veículos, na siderurgia, onde é fundamental para a formação do aço, na produção de eletrodomésticos e diversos outros setores industriais (MILANEZ; COSTA & WANDERLEY, 2024; WU et al., 2025).

A flotação catiônica reversa é um método de concentração do minério de ferro amplamente utilizado. Nesse processo, o quartzo é o principal mineral de ganga e seu teor é fundamental para a especificação do concentrado final (FILIPPOV; SEVEROV; FILIPPOVA, 2014). Depressores como o amido de milho são empregados para deprimir os minerais portadores de ferro, enquanto coletores catiônicos, como as aminas, atuam como coletor do quartzo.

O setor de beneficiamento de minério de ferro apresenta como um dos seus maiores desafios a otimização da gestão hídrica, simultaneamente em que precisa manter a alta eficiência do processo de flotação. A recirculação da água no processo, embora essencial para a sustentabilidade hídrica, tende ao acúmulo gradual de íons dissolvidos, como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , Cl^{-} , K^{+} , NO_3^{-} e CO_3^{2-} (FALCONI et al., 2023). Esse fator possui elevado potencial de interferência na eficiência da adsorção dos coletores, impactando diretamente a seletividade da separação mineral. Esses íons podem interferir na adsorção dos coletores catiônicos ao competir diretamente pelos sítios de adsorção na superfície do quartzo, o que levaria a uma redução na eficiência da flotação e na pureza do concentrado (SOLONGO et al., 2020).

2. OBJETIVO

Este trabalho objetiva investigar o efeito dos íons deletérios na adsorção de amina na superfície do quartzo, fornecendo insights para o desempenho da flotação catiônica reversa do minério de ferro. Os objetivos específicos são: i) preparação da amostra de quartzo para estudos de adsorção, em uma faixa granulométrica controlada ($-75 + 20 \mu\text{m}$) e com alta pureza; ii) limpeza do quartzo; iii) preparação de soluções sintéticas com diferentes forças iônicas, contendo íons de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , Cl^{-} , K^{+} , NO_3^{-} e CO_3^{2-} ; e iv) avaliar a interação iônica no processo de adsorção da amina bem como a hidrofobicidade na superfície do quartzo.

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais

Neste estudo utilizou-se quartzo bruto de alta pureza (99,7% SiO_2 , com picos caracterizados de óxido de silício, conforme FRX e DRX). Para obter quartzo puro em pó, o material bruto foi inicialmente britado (até 1,14 mm) e classificado por peneiramento a úmido ($-75 + 20 \mu\text{m}$).

A fração alvo (-75 +20 µm) foi reservada para purificação. A fração acima do alvo (+75 µm) foi moída em moinho de discos vibratórios. Foram testadas rotações de 700, 750 e 1000 rpm, com tempos de moagem variando entre um e 3 minutos sendo a condição de 750 rpm por 1 minuto e 45 segundos selecionada por otimizar o rendimento. O material moído foi então submetido a peneiramento a úmido e limpo com solução de NaOH 1 mol/L (60 minutos), seguida de lavagem contínua com água destilada até atingir pH neutro, o material obtido foi utilizado nos ensaios de adsorção.

Para os ensaios de ângulo de contato foram preparadas seções polidas de quartzo. As amostras de quartzo foram cortadas e embutidas em resina epóxi. Posteriormente, foram lixadas (com lixas de 9 e 6 µm) e polidas (com pano e pasta de diamante de 3 e 1 µm), respectivamente. A limpeza dessas seções polidas com soluções de hidróxido de sódio e álcool foi crucial para garantir um ângulo de contato próximo a zero em água Milli-q.

As soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura. O coletor utilizado foi o acetato de eteramina (Flotigam 7100, Clariant, Brasil) com a seguinte fórmula molecular: $[(R-O-CH_2)_3-NH_3]^+ CH_3COO^-$, onde R = 10 átomos de carbono na cadeia hidrocarbônica, fornecido pela Vale S.A. Para medir o pH foi utilizado o pHmetro de bancada digital da marca DIGIMED, modelo DM22 e como regulador de pH foi utilizado o hidróxido de sódio da marca Vetec (Brasil).

Os ensaios de adsorção da amina em quartzo foram realizados com soluções variando sua concentração iônica, conforme apresentadas na Tabela 1. A composição de referência, denominada 1 SPW, foi adotada como água base. A partir dela, foram preparadas soluções com diferentes forças iônicas, obtidas por multiplicação das concentrações da solução por 3, 4 e 5, além de uma solução diluída (0,5 SPW). Essas soluções mimetizam concentrações de íons tipicamente observadas na água de processo em circuito de flotação (HASELHUHN; CARLSON; KAWATRA, 2012; MONTE et al., 2024). Os sais precursores dos íons foram adquiridos da Vetec (Brasil). Os parâmetros físico-químicos das soluções, estão presentes na Figura 1.

Tabela 1: Concentrações iônicas presentes nas águas sintéticas.

Tipos de Água	Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	K ⁺ (ppm)	NO ₃ ⁻ (ppm)	CO ₃ ²⁻ (ppm)
0,5 SPW	40	35	77	144	75	88	9
1 SPW	80	70	153	287	150	176	17
3 SPW	240	210	459	861	450	528	51
4 SPW	320	280	612	1148	600	704	68
5 SPW	400	350	765	1435	750	880	85

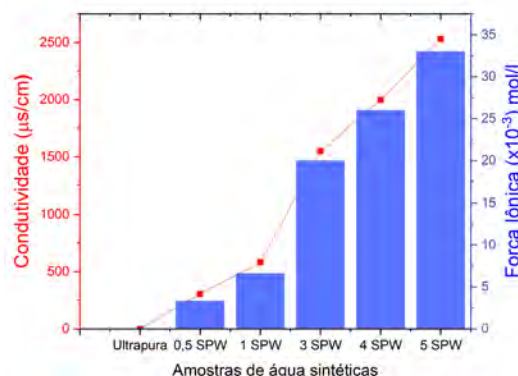


Figura 1: Medidas de condutividade e força iônica das águas utilizadas.

3.2. Ensaio de Adsorção

Para os ensaios de adsorção utilizou-se 9 gramas de quartzo em 90 ml de cada uma das soluções avaliadas nesse estudo. Esse sistema foi então submetido à agitação magnética e o pH da solução foi ajustado para 9,8. Em seguida foi adicionada amina para atingir concentração de 30 ppm e a agitação prosseguiu por mais 10 minutos. A solução foi então filtrada a vácuo utilizando filtro quantitativo e em seguida foi determinada a quantidade de amina presente na solução. A extração da amina seguiu a metodologia descrita por (MONTE & OLIVEIRA, 2004) e (ARAUJO; YOSHIDA & CARVALHO, 2009). A quantidade de amina adsorvida no quartzo foi calculada pela diferença entre a amina detectada na solução filtrada e a quantidade de amina adicionada na solução.

3.3. Ângulo de Contato

O efeito dos íons na adsorção de amina em quartzo, com base nas alterações de hidrofobicidade, foi avaliado por meio de medições de ângulo de contato. As seções polidas foram condicionadas em 30 ml de cada solução sintética, o pH foi ajustado para aproximadamente 9,8 e foi adicionado o coletor Flotigam 7100 na concentração de 30 ppm e mantidas em agitação por 10 minutos. Posteriormente, as amostras foram removidas e secas, e seus ângulos de contato foram determinados utilizando um goniômetro KRÜSS DSA25 (KRÜSS, Alemanha). O procedimento consistiu em depositar uma gota de água ultrapura (2 µL) sobre a superfície de cada seção polida, com o registro da imagem feito por uma câmera acoplada ao equipamento, e o ângulo de contato foi calculado com o auxílio de um software advance KRÜSS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios de adsorção evidenciaram que a eficiência da adsorção da amina é influenciada pela força iônica (Figura 1) da solução. Essa tendência é mostrada na Figura 2.

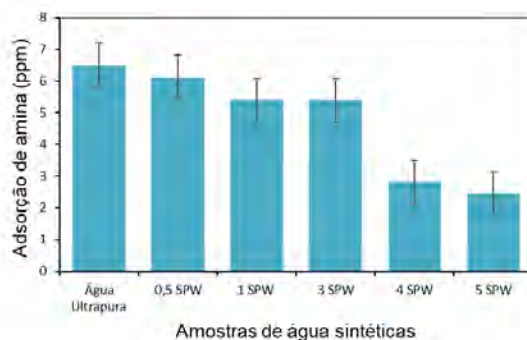


Figura 2: Adsorção da amina na superfície do quartzo (em ppm) em função de diferentes concentrações iônicas.

Na água ultrapura (1,06 $\mu\text{S}/\text{cm}$), a adsorção da amina no quartzo foi de 6,5 ppm. Com o aumento da força iônica, solução 0,5 SPW, observou-se uma leve redução na eficiência de adsorção para 6,11 ppm, indicando o início da interferência por íons dissolvidos, ainda sem impacto significativo. Quando a força iônica foi elevada para $20 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, com condutividade de 1550 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (3 SPW) a adsorção permaneceu relativamente alta, registrando 5,39 ppm. No entanto, a partir de $26 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ (4SPW), ocorreu uma redução acentuada na adsorção da amina na superfície do quartzo, 2,8 ppm, evidenciando o efeito da maior concentração iônica sobre a capacidade do coletor de adsorver na superfície do quartzo.

Essa tendência também foi confirmada nos ensaios de ângulo de contato. Em água ultra pura, o quartzo apresentou ângulo de contato de 56° , valor que diminuiu para 33° na solução 4spw e atingiu apenas 19° na solução de 5spw, aproximando-se do observado para o quartzo não tratado. Esses resultados demonstram que o aumento da força iônica reduz a capacidade de hidrofobização do mineral, corroborando com a hipótese de que os íons dissolvidos interferem na adsorção do coletor, seja pela competição pelos sítios ativos da superfície do quartzo, seja pelas modificações no equilíbrio das interações eletrostáticas da solução. Como consequência, a seletividade do processo de separação mineral é comprometida, levando à redução da eficiência da flotação e da pureza do concentrado.

5. CONCLUSÃO

Os resultados confirmaram que o aumento da força iônica da solução reduz significativamente a adsorção da amina na superfície do quartzo. Em água ultra pura, observou-se a maior adsorção do coletor (6,5 ppm). Um aumento da condutividade para 582,2 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ já foi suficiente para reduzir a adsorção para 5,3 ppm. Essa redução aumentou progressivamente com o aumento da força iônica, resultando em uma queda significativa da adsorção da amina na solução com condutividade de 1998 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, apresentando uma adsorção de 2,8 ppm. A mesma tendência foi confirmada pela redução dos ângulos de contato, evidenciando a menor hidrofobicidade da superfície do quartzo. Esses efeitos podem ser atribuídos à competição dos íons por sítios de adsorção e às alterações no equilíbrio das interações eletrostáticas da solução. Os dados ressaltam a importância do controle da composição iônica da água de processo para garantir a eficiência da flotação e a sustentabilidade do beneficiamento de minério de ferro.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de iniciação tecnológica e à Vale S.A. pela parceria no projeto de pesquisa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAUJO, D.M.; YOSHIDA, M.I.; CARVALHO, C.F. Colorimetric determination of ether amine greases utilized in the flotation of iron ore. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 64, n. 4, p. 390-392, 2009.

FALCONI, Isabela Brandolis Alves et al. An overview of treatment techniques to remove ore flotation reagents from mining wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 6, p. 111270, 2023.

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**, v. 127, p. 62-69, 2014.

HASELHUHN, Howard J.; CARLSON, Joshua J.; KAWATRA, S. Komar. Water chemistry analysis of an industrial selective flocculation dispersion hematite ore concentrator plant. **International Journal of Mineral Processing**, v. 102-103, p. 99-106, 2012.

MILANEZ, Bruno; COSTA, Daniele; WANDERLEY, Luiz Jardim. Life cycle assessment of iron ore in Brazil: The importance of system boundaries. **The Extractive Industries and Society**, v. 20, p. 101541, 2024.

MONTE, M.B.M.; OLIVEIRA, J.F. Flotation of sylvite with dodecylamine and the effect of added long chain alcohols. **Minerals Engineering**, v. 17, n. 3, p. 425-430, 2004.

MONTE, Marisa B.M. et al. Reduction of amine consumption in iron ore flotation through direct reuse of process water on bench scale. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 2024.

SOLONGO, Stephen Kayombo et al. Cationic collector conformations on an oxide mineral interface: Roles of pH, ionic strength, and ion valence. **Minerals Engineering**, v. 150, p. 106277, 2020.

WU, Gang et al. Global iron ore trade network resilience assessment and shock response patterns of critical economies. **Resources Policy**, v. 108, p. 105675, 2025.

BENEFICIAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BENTONITAS DE SOSSEGO-PB

PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF BENTONITES FROM SOSSEGO-PB

Pablo Teixeira de Mello

Aluno de Graduação de geologia, 3º período

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Período PIBIC ou PIBITI/CETEM: de agosto de 2024, a agosto de 2025

pabloteixeira446@gmail.com

Luiz Carlos Bertolino

Orientador, Geólogo, D.Sc.

LCBERTOLINO@cetem.gov.br

Ernesto Adler Licursi

Coorientador, Geólogo, Mestre

ernestoadlergeo@gmail.com

RESUMO

O trabalho teve como objetivo principal o estudo e beneficiamento de amostras de bentonita provenientes do depósito de Sossego, localizado no município de Olivedo, Paraíba. A bentonita é composta majoritariamente por argilominerais do grupo da esmectita, como a montmorillonita, que é um argilomineral de elevado interesse industrial devido à sua elevada capacidade de troca iônica e alta adsorção de água. As amostras foram submetidas a processos de beneficiamento físico, incluindo cominuição, moagem a úmido e classificação granulométrica, com o intuito de concentrar as frações mais finas e eliminar impurezas. A caracterização mineralógica foi realizada por difratometria de raios X (DRX), que indicou a presença de esmectita em 15 Å e 4.44 Å, um argilomineral do grupo do caulim em ~7.14 Å, quartzo em 3.34 e 4.25 Å, dolomita em 2.98 Å, calcita em 3.03 Å, K-feldspato em 3.24 Å e mica em 10 Å. A análise química realizada por fluorescência de raios X (FRX) revelou teores de SiO₂ variando de 43,9 a 54,8%, Al₂O₃ de 19,4 a 22,6%, CaO de 0,85 a 6,5%, Fe₂O₃ de 4,9 a 7,8% e MgO de 5,0 a 5,4% nas amostras estudadas. A capacidade de troca catiônica (CTC) das esmectitas variaram entre 75 e 95 mEq/100g nas frações <20 µm. Os dados obtidos demonstram o potencial das bentonitas de Sossego como matéria-prima de alta qualidade para segmentos industriais como lama de perfuração, adsorventes e selantes, e ressaltam a importância da caracterização tecnológica para o aproveitamento adequado desses recursos.

Palavras-chave: Bentonita, esmectita, caracterização mineralógica, Sossego-PB.

ABSTRACT

The main objective of the work was the study and processing of bentonite samples from the Sossego deposit, located in the municipality of Olivedo, Paraíba. Bentonite is composed mainly of clay minerals from the smectite group, such as montmorillonite, which is a clay mineral of high industrial interest due to its high cation exchange capacity and high water adsorption. The samples were subjected to physical processing, including comminution, wet grinding, and particle size classification, with the aim of concentrating the finer fractions and eliminating impurities. The mineralogical characterization was carried out by X-ray diffraction (XRD), which indicated the presence of montmorillonite at 15 Å and 4.44 Å, a kaolin mineral group at ~7.14 Å, quartz at 3.34 and 4.25 Å, dolomite at 2.98 Å, calcite at 3.03 Å, K-feldspar at 3.24 Å and mica at 10 Å. The chemical analysis performed by X-ray fluorescence (XRF) revealed contents of SiO₂ 43,9 to 54,8%, Al₂O₃ from 19,4 to 22,6%, CaO from 0,85 to 6,5%, Fe₂O₃ from 4,9 to 7,8% and MgO from 5,0 to 5,4% in the studied samples. The cation exchange capacity

(CEC) of the smectites ranged between 75 and 95 meq/100g in the <20 μm fractions. The obtained data demonstrate the potential of the Sossego bentonites as a high-quality raw material for industrial sectors such as drilling mud, adsorbents, and sealants, and highlight the importance of technological characterization for the proper utilization of these resources.

Key-words: Bentonite, smectite, mineralogical characterization, Sossego-PB.

1. INTRODUÇÃO

As bentonitas são rochas formadas predominantemente por argilominerais do grupo das esmectitas, com destaque para a montmorillonita, conforme definido por GRIM e GÜIVEN (1978). Esse tipo de argila apresenta características físico-químicas peculiares, como elevada capacidade de adsorção e troca catiônica e absorção de água, além de propriedades reológicas que a tornam útil em diversas aplicações industriais, incluindo perfuração de poços, fundição, clarificação de líquidos e formulações farmacêuticas (COELHO et al., 2007; SILVA & FERREIRA, 2008).

A importância industrial das bentonitas tem incentivado diversas pesquisas no Brasil, especialmente no estado da Paraíba, responsável por mais de 80% da produção nacional. Os depósitos bentoníticos paraibanos ocorrem geralmente em pequenas bacias com espessura variável, associadas a rochas vulcânicas e sedimentares. Recentemente, novas ocorrências foram identificadas no município de Sossego, na região de Olivedo-PB, inseridas na Formação Campos Novos. Essa formação é composta por argilas do grupo das esmectitas, possuindo colorações variadas, depositadas sobre rochas do embasamento pré-cambriano e recobertas por derrames basálticos datados do Mioceno (CUTRIM et al, 2007).

Nesse contexto, o trabalho tem como foco o beneficiamento e a caracterização mineralógica, química e tecnológica de amostras de bentonita da região de Sossego-PB, visando avaliar seu potencial de aplicação industrial e ampliação do conhecimento sobre as ocorrências locais.

2. OBJETIVO

O trabalho tem como objetivo principal estudar o potencial tecnológico da bentonita proveniente do depósito de Sossego, localizado no município de Olivedo-PB. Os objetivos específicos são: beneficiar as amostras, realizar a caracterização mineralógica por meio da difração de raios X, obter os valores da química majoritária por fluorescência de raios X e obter os valores de capacidade de troca catiônica do argilomineral estudado.

3. METODOLOGIA

Cinco amostras (SO1, SO2, SO3, SO4 e SO5) de bentonita foram coletadas na frente de lavra da empresa Benton do Brasil, localizada no município de Olivedo, Paraíba. As amostras passaram por processo de beneficiamento no CETEM, visando o preparo adequado para as análises de caracterização. Este procedimento consistiu em cominuição das amostras utilizando um britador de mandíbulas (ESA) em 6,35 mm, seguida de moagem a úmido em moinho de barras por 10 minutos. Duas frações foram estudadas: 1) as frações brutas, representativas do material coletado em campo e 2) as frações argila, mais concentradas em argilominerais. Para o primeiro conjunto, as amostras foram homogeneizadas e quarteadas visando obter uma alíquota representativa para análises por DRX e FRX. Para o segundo, uma outra alíquota com aproximadamente 1 kg do material foi submetido à classificação granulométrica a úmido utilizando peneiras com malhas de aberturas de 600 a 20 μm . A fração <20 μm foi filtrada e coletada para análise. Ambas as amostras foram levadas à estufa (60°C), quarteadas e desagregadas para passar por peneira de 106 μm . O processo completo está representado na Figura 1.

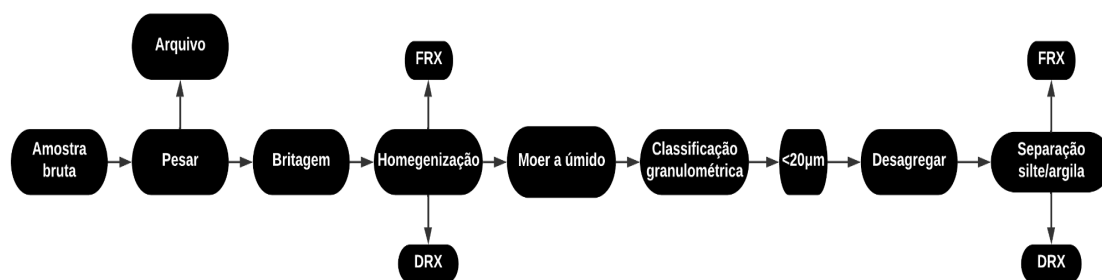


Figura 1: Processo de beneficiamento das amostras.

A separação da fração argila da silte foi realizada fazendo uma solução de hexametáfosfato de sódio (3mg/g) com água deionizada e, posteriormente, misturada com cada amostra. Após isto, a solução foi colocada em provetas de 100ml por 24 horas. Após este período, foi coletado os 90mL sobrenadante referente à fração argila que fica em suspensão. Em seguida, foram preparadas lâminas orientadas segundo Moore e Reynolds (1997) para análise por DRX. Foram analisadas amostras secas naturalmente, saturadas por etileno-glicol e calcinadas a 500 °C. As amostras beneficiadas foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ em equipamento Bruker-D8 Endeavor, com varredura de 4° a $80^\circ 2\theta$ Para as frações brutas e 1° a $40^\circ 2\theta$ para as lâminas orientadas. A composição química da fração bruta foi determinada por fluorescência de raios X (FRX), em espectrômetro PANalytical Axios MAX. A capacidade de troca catiônica foi avaliada pelo método do azul de metileno, conforme a norma ASTM C837-09.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O beneficiamento permitiu a concentração dos grãos mais finos por classificação granulométrica a úmido.

A caracterização por DRX (Figura 2) da fração bruta indicou a presença predominante de argilas do grupo da esmectita em $\sim 15 \text{ \AA}$. Também foram identificados picos associados a um argilomineral em $\sim 7.14 \text{ \AA}$, quartzo em 3.34 e $4.25 \text{ \AA}$, dolomita em $2.98 \text{ \AA}$, calcita em $3.03 \text{ \AA}$, K-feldspato em $3.24 \text{ \AA}$ e em uma amostra, mica em $10 \text{ \AA}$. Nos difratogramas da fração argila, observa-se a reflexão do plano basal 001 típica das esmectitas, em $15 \text{ \AA}$ e $7.14 \text{ \AA}$ de argilominerais do grupo do caulim. Foi observada a expansão deste plano basal de $15 \text{ \AA}$ para $17 \text{ \AA}$ quando a amostra foi saturada em etilenoglicol, bem como o deslocamento para $10 \text{ \AA}$ quando calcinadas. No entanto, a diferenciação entre os politipos como montmorillonita e beiddelita, exige o uso de análises complementares, como o teste proposto por Greene-Kelly, que não foram empregadas neste estudo.

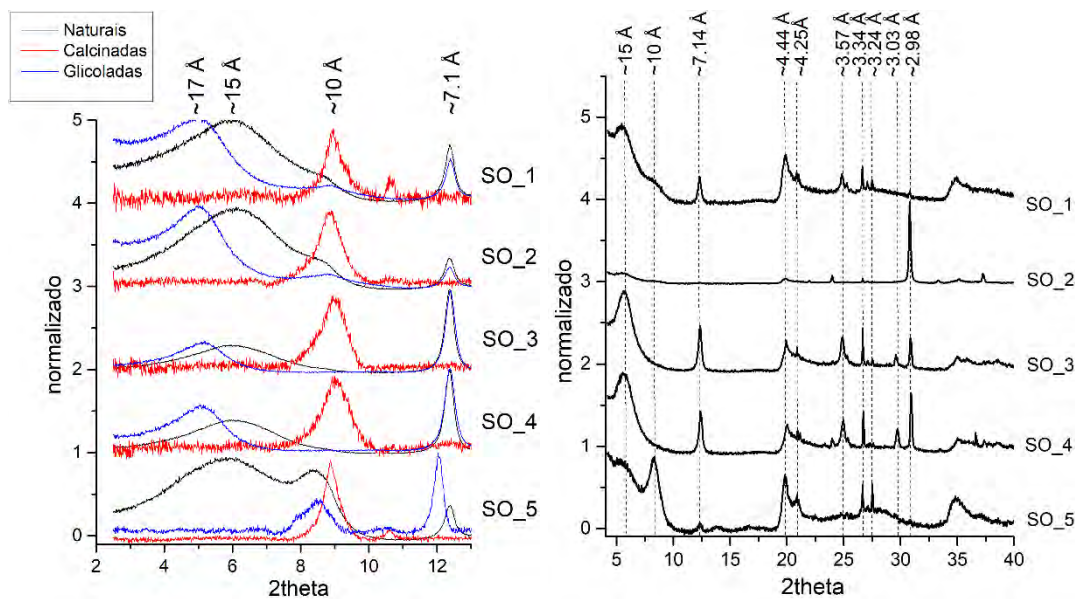


Figura 2: DRX da fração argila das amostras estudadas. Os difratogramas foram normalizados para melhor observação.

As amostras apresentaram valores significativos de CTC que variam de 75 a 95 meq/100g (**tabela 1**). Esses resultados são compatíveis com a presença de argilominerais expansivos do grupo da esmectita, conhecidos por sua elevada área superficial e alta capacidade de adsorção de cátions.

A análise química por FRX (**Figura 3**) confirmou a predominância de SiO_2 variando de 43,9 a 53,8 %, Al_2O_3 de 19,4 a 22,6 %, CaO de 0,85 a 6,5 %, Fe_2O_3 de 4,9 a 7,8 %, MgO de 5,0 a 5,4 % além de pequenas quantidades de TiO_2 e K_2O em pequenas quantidades. A perda ao fogo variou de 9,9 a 16,9 %.

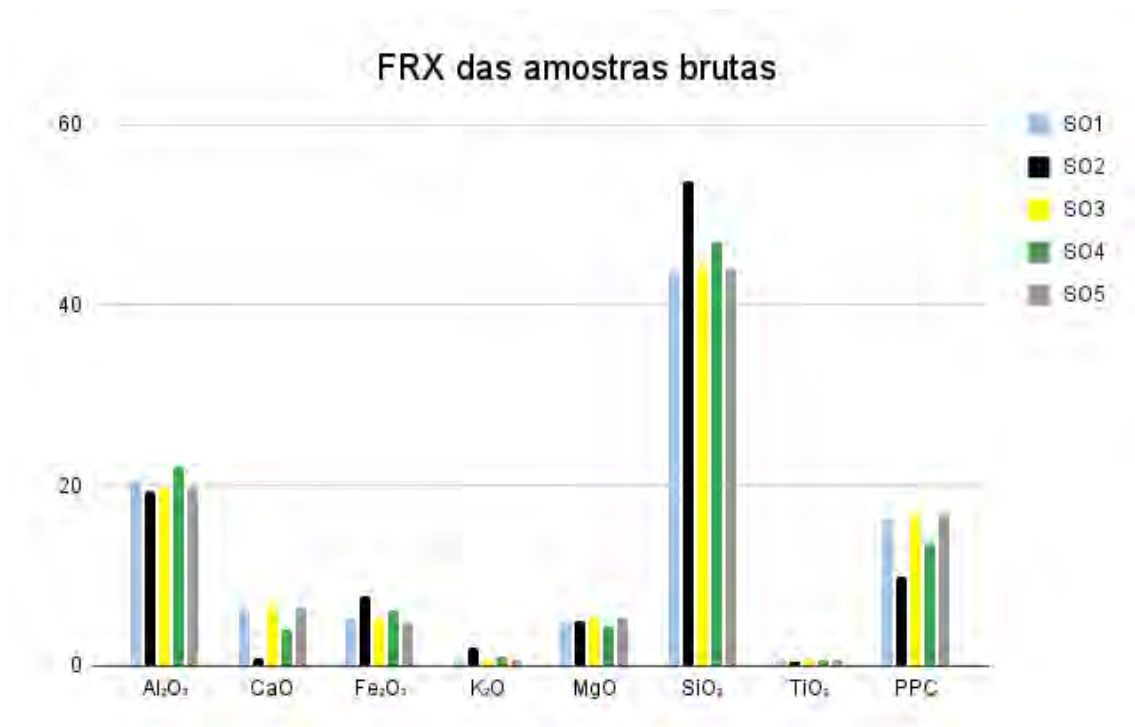


Figura 3: FRX das amostras brutas.

5. CONCLUSÕES

O processo de beneficiamento demonstrou eficiência na separação da fração fina <20 µm, que concentrou o argilomineral de interesse.

A caracterização mineralógica por difratometria de raios X, com análise de lâminas orientadas, indicou a predominância de argilas do grupo das esmectitas, além da presença de minerais secundários, quartzo, dolomita, calcita, mica e argilomineral do grupo do caulim foram encontrados em quantidades muito baixas. Os valores de capacidade de troca catiônica (CTC), entre 75 e 95 meq/100g, reforçam a aptidão das amostras para aplicações industriais que exigem alta reatividade superficial.

Embora não tenha sido possível identificar com precisão o politipo de esmectita presente, os dados obtidos indicam um material com boas propriedades físico-químicas e com potencial de aproveitamento em setores que utilizam argilas esmectíticas.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de Iniciação Científica. Estendo meus agradecimentos ao Laboratório de Análises e Aplicações (LAA) e ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) por todo o suporte técnico, infraestrutura e orientação ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BATISTA, A.P.; MENEZES, R.R.; MARQUES, L.N.; CAMPOS, L.A.; NEVES, G.A.; FERREIRA, H.C. Caracterização de argilas bentoníticas de Cubati-PB. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 4, n. 3, p. 64-71, 2009.

COELHO, A.C.V.; SANTOS, P. de S.; SANTOS, H. de S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. *Química Nova*, v. 30, n. 1, p. 146-152, 2007.

CUTRIM, A.A.; MARTÍN-CORTÉS, Guillermo Ruperto; VALENZUELA-DÍAZ, Francisco Rolando. *Bentonitas da Paraíba*. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2007. GRIM, R.E.; GÜVEN, N. *Bentonites: Geology, Mineralogy, Properties and Uses*. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978. 256p.

MEUNIER, A.; BORTOLUZZI, E.C.; MEXIAS, A.S. *Mundo das argilas*. Edição bilíngue. Editora UFRGS, 2016.

SILVA, A.R.V.; FERREIRA, H.C. Esmectitas organofílicas: conceitos, estruturas, propriedades, síntese, usos industriais e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 3, n. 3, p. 01-11, 2008.

ESTUDO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO DA EXTRAÇÃO POR SOLVENTES DE DISPRÓSIO E HÓLMIO COM O EXTRATANTE ORGANOFOSFÔNICO P507

STUDY OF THE CHEMICAL EQUILIBRIUM OF SOLVENT EXTRACTION OF HOLMIUM AND DYSPROSIUM USING THE ORGANOPHOSPHONIC EXTRACTANT P507

Paloma de Albuquerque Maranhão Gonçalves

Aluno de Graduação da Engenharia Química, 7º período, UFRJ
Período PIBIC: setembro de 2024 a julho de 2025
palomadealbuquerque@icloud.com

Marcelo de Luccas Dourado

Orientador, Engenheiro Químico, M.Sc.
mdourado@cetem.gov.br

Ysrael Marrero Vera

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

RESUMO

Neste trabalho foi avaliado o equilíbrio químico da extração por solvente (SX) de disprósio e hólmiu utilizando o extratante organofosforado P507. Estudou-se a influência do pH e da concentração inicial do extratante sobre a extração e a seletividade entre os íons metálicos. Os experimentos foram conduzidos em batelada, com controle do pH e análise das concentrações metálicas por espectrofotometria UV-Vis. Observou-se que o aumento do pH e da concentração de P507 favoreceu a extração de ambos os metais com maior seletividade para o Ho. As constantes aparentes de equilíbrio foram estimadas por modelagem matemática e obteve-se $K_{Ho} = 28,40$ e $K_{Dy} = 13,49$. Os valores obtidos indicaram maior estabilidade dos complexos de Ho. A simulação das isotermas reforçou esse comportamento, além de sugerir possível ocorrência do efeito *crowding-out* do Dy.

Palavras chave: Modelagem, simulação, extração por solvente, disprósio, ímãs permanentes.

ABSTRACT

This study evaluated the chemical equilibrium of the solvent extraction (SX) of dysprosium and holmium using the organophosphonic extractant P507. The influence of pH and the initial extractant concentration on the extraction and metal ion selectivity were investigated. The experiments were conducted in batch mode, with pH control and analysis of metal concentrations by UV-Vis spectrophotometry. It was observed that increasing the pH and the P507 concentration favored the extraction of both metals with greater selectivity for Ho. The apparent equilibrium constants were estimated through mathematical modeling, yielding $K_{Ho} = 28.40$ and $K_{Dy} = 13.49$. These values indicated higher stability of Ho complexes. The isotherms simulation reinforced this behavior and also suggested a possible crowding-out effect of Dy.

Keywords: Modeling, simulation, solvent extraction, dysprosium, permanent magnets.

1. INTRODUÇÃO

Os elementos terras-raras (ETR) são o conjunto dos 17 elementos químicos e que são essenciais para consolidação da transição energética no cenário tecnológico atual. Nesse contexto, destacam-se os magnéticos (praseodímio, neodímio, térbio e disprósio), cujos óxidos são empregados na formulação de ímãs de neodímio-ferro-boro (NdFeB) usados em veículos automotores elétricos.

Para a obtenção de soluções aquosas puras dos ETR magnéticos, o processo atualmente usado é a SX, a qual se baseia na transferência seletiva de íons metálicos de um licor para uma fase orgânica, contendo um extratante (princípio ativo).

O mecanismo da separação dos ETR por SX ocorre via troca catiônica, no qual os íons metálicos presentes na fase aquosa reagem com o extratante, resultando na formação de complexos organometálicos na fase orgânica e na liberação de prótons para a fase aquosa (XIE et al., 2014). A reação pode ser representada pela Eq. 1:



na qual as barras indicam que o composto está na fase orgânica; M, um ETR; $(RH)_2$, o extratante; e $\overline{MR_3(RH)_3}$, o complexo metálico formado. Embora o mecanismo de separação desses metais já seja conhecido, os detalhes operacionais dessas operações são mantidos em sigilo por segredo industrial (GUPTA & KRISHNAMURTHY, 2005).

Nesse contexto, o presente estudo tem como objetivo estudar o equilíbrio químico proposto na Eq. 1. O estudo foi realizado tendo como referência o corte Ho/Dy e utilizando um extratante catiônico comercial P507. Além disso, o sistema pode ser facilmente quantificado por espectrofotometria UV-Vis e é representativo da produção de óxido de Dy para fabricação de ímãs de NdFeB, usados em turbinas eólicas, motores de carros elétricos, dentre outras várias aplicações tecnológicas.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi estudar o equilíbrio químico da extração por solvente dos íons Dy^{+3} e Ho^{+3} utilizando o extratante organofosfônico P507.

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais

O extratante P507 (ácido 2-etil hexil fosfonico mono 2-etil hexil éster) foi diluído em isoparafina alifática 17/21 (Ypiranga, Brasil). As soluções aquosas de ETR foram obtidas pela dissolução dos óxidos metálicos em HCl P.A. (37%). O pH foi ajustado com NH_4OH P.A. (28%).

3.2. Métodos Experimentais

Os ensaios de extração por solvente foram conduzidos em um reator de vidro, no qual adicionou-se volumes iguais das fases aquosa e orgânica. A mistura foi submetida à agitação mecânica por 5 minutos, a 1000 rpm e, em seguida, manteve-se o sistema em repouso por 3 minutos até a completa separação das fases. Alíquotas da fase aquosa foram coletadas para análise química e determinação do pH, e outras da fase orgânica, visando manter constante a proporção volumétrica entre as fases. Após a coleta da amostra, o pH da fase aquosa foi ajustado à nova condição experimental e o procedimento foi repetido. Nos ensaios com variação de pH, utilizou-se 400 mL de cada fase e nos ensaios com variação da concentração de extratante, 25 mL de cada fase em triplicatas.

As concentrações de disprósio e hólmio nas amostras aquosas foram determinadas por espectrofotometria em UV-Vis e a acidez de equilíbrio, por titulação com solução padronizada de NaOH. O teor de metais presentes na fase orgânica foi calculado por balanço de massa (Eq. 2). O percentual de extração (Eq. 3), o coeficiente de distribuição (Eq. 4) e a concentração do extratante no equilíbrio (Eq. 5) também foram calculados.

$$\bar{C} = (C_o - C) \cdot (V_{aq}/V_{org}) \quad (2)$$

$$E = (\bar{C} \cdot V_{org}) / (C_o \cdot V_{aq}) \quad (3)$$

$$D = \bar{C} / C \quad (4)$$

$$[(\overline{RH})_2] = [(\overline{RH})_2]_0 - 3 \cdot [\bar{C}]_{total} \quad (5)$$

Nas Eq. 2-5, as barras denotam as grandezas associadas à fase orgânica; C, a concentração de metal no equilíbrio; o volume de fase aquosa; V_{org} , o volume de fase orgânica; e o subscrito 0, a condição inicial.

3.3. Otimização e Validação das Constantes Aparentes de Equilíbrio

Com o objetivo de determinar as constantes de equilíbrio, as Eqs. 6 e 7 foram implementadas no Excel e resolvidas numericamente usando a função *solver*. Os dados foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados, usando o percentual de extração como a função objetivo.

$$K = \frac{[\overline{MR_3(RH)^3}][H^+]^3}{[M^{+3}][(\overline{RH})_2]^3} \quad (6)$$

$$E_{calc} = \frac{K[M^{+3}][(\overline{RH})_2]^3}{[H^+]^3 C_o} \quad (7)$$

onde C_o corresponde a concentração inicial do metal no licor.

Em seguida, a capacidade preditiva do modelo foi avaliada por meio de um ensaio de validação. Para tanto, foram construídas isotermas de equilíbrio a partir de ensaios de SX realizados em triplicatas e variando-se a razão A/O. Com as constantes aparentes de equilíbrio otimizadas, as isotermas foram simuladas em função da concentração de metal na fase orgânica e a concentração residual de metal na fase aquosa.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Efeito do pH

Como ilustrado na Figura 1a, os percentuais de extração de Ho e Dy aumentaram com o pH. De acordo com Eq. 1, a elevação do pH implica no deslocamento do equilíbrio químico no sentido da formação do complexo metálico na fase orgânica (GUPTA & KRISHNAMURTHY, 2005). Esse efeito está associado à desprotonação do extratante em pH mais elevados, aumentando a concentração de ligantes de modo a favorecer a complexação com os íons metálicos e sua transferência para a fase orgânica (WILSON et al., 2014).

Além disso, foi observado que o Ho foi extraído preferencialmente em relação ao Dy na faixa de pH entre 0 e 1,50 (Figura 1b). A seletividade pode ser atribuída a diferenças nas propriedades físico-químicas desses íons, como os raios iônicos e características ácido-base (XIE et al., 2014). O Ho, por possuir um raio iônico menor e, conseqüentemente, maior densidade de carga em comparação ao Dy, apresenta um maior caráter de ácido duro, resultando em uma maior interação eletrostática com os grupos oxigenados do P507, de caráter básico duro (ATKINS & JONES, 2011). Em contrapartida, o

Dy possui uma nuvem eletrônica mais facilmente polarizável, o que reduz sua afinidade pelo extratante e justificaria sua menor eficiência de extração nas condições estudadas (AGARWAL & SAFARZADEH, 2020).

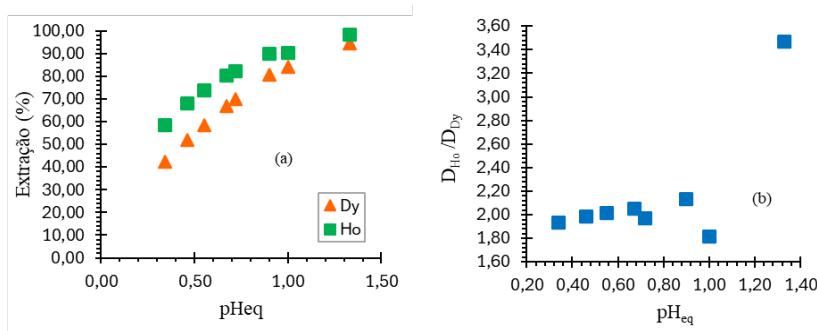


Figura 1: Efeito do pH sobre a extração dos metais (a) e Fator de separação em função do pH (b) (Condições experimentais: $[Dy] = 5,40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[Ho] = 18,25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[(RH)_2]_0 = 0,44 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $A/O = 1$).

4.2. Efeito da Concentração do Extratante

De forma análoga, foi observado que o percentual de extração de ambos os metais aumentaram com o aumento da concentração inicial de extratante (Figura 2a). De acordo com a Eq. 1, o aumento da quantidade inicial de extratante desloca o equilíbrio químico no sentido de formação dos complexos metálicos, justamente por conter uma maior quantidade de grupos fosfônicos, responsáveis pelas interações com os íons metálicos.

Além disso, o aumento da concentração de extratante também aumentou a seletividade entre esses íons (Figura 2b). Tal comportamento poderia ser atribuído à menor saturação da fase orgânica, que permitiria a complexação preferencial de espécies com maior afinidade pelo extratante.

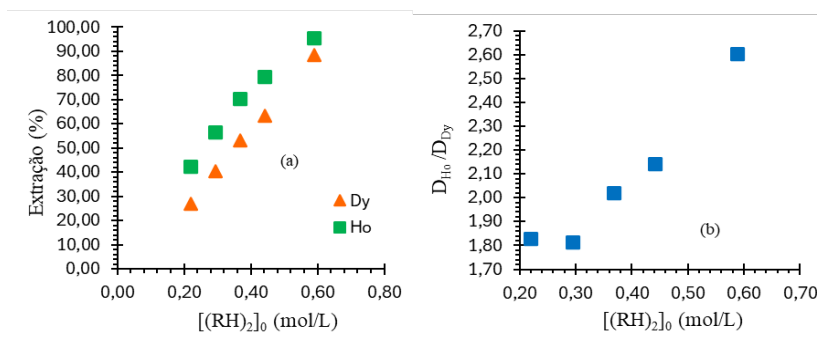


Figura 2: Efeito da concentração do extratante sobre a extração dos metais (a) e Fator de separação em função da concentração de extratante (b) (Condições experimentais: $[Dy] = 5,38 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[Ho] = 18,45 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}_{eq} = 0,7$, $T = 25^\circ\text{C}$, $A/O = 1$).

4.3. Otimização e Validação das Constantes Aparentes de Equilíbrio

Utilizando o modelo desenvolvido na seção 3.3, as constantes aparentes de equilíbrio foram estimadas em $K_{1,Dy} = 13,49$ e $K_{1,Ho} = 28,40$, indicando maior estabilidade termodinâmica dos complexos organofosforados de Ho. Esse resultado indica que o Ho detém maior afinidade pelo extratante P507 do que o Dy, corroborando os resultados apresentados anteriormente.

As constantes estimadas foram usadas como parâmetro para simulação das isotermas de extração (Figura 3). As curvas mostram tendência de estabilização em concentrações elevadas de íons metálicos, indicando saturação da fase orgânica com os complexos metálicos formados e

consequente limitação da eficiência de extração (AFONIN et al., 2024). No caso do Dy, foi observado que a isoterma deteve um ponto de inflexão seguida por um comportamento descendente, o que pode ser atribuído ao efeito de deslocamento do Dy coextraído da fase orgânica (*crowding-out*). Para estudos futuros, recomenda-se o aprimoramento do modelo adotado, incorporando os efeitos de interação (coeficiente de atividade) dos íons metálicos, a fim de validar a robustez das constantes estimadas em condições operacionais mais amplas.

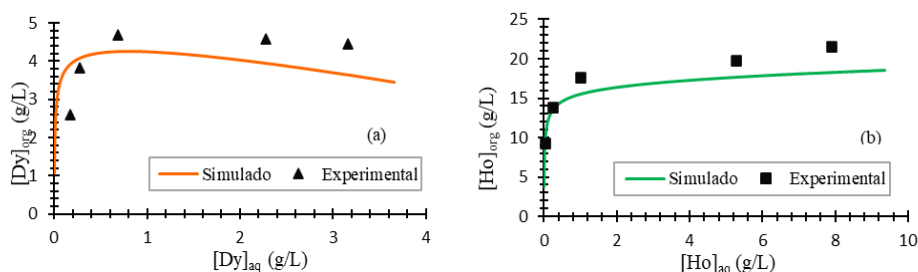


Figura 3: Simulação da Isotherma Dy (a) e Ho (b) ($[Dy] = 5,38 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[Ho] = 18,62 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $[(RH)_2]_0 = 0,44 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}_{eq} = 1,0$, $T = 25^\circ\text{C}$, $A/O = 1$).

5. CONCLUSÕES

Esse estudo revelou que a quantidade de metal extraída aumentou com o pH e com a concentração de extratante, especialmente para o Ho, devido à sua maior afinidade pelo P507. Além disso, as constantes de equilíbrio estimadas ($K_{Ho} = 28,40$ e $K_{Dy} = 13,49$) indicaram uma maior estabilidade termodinâmica dos complexos formados organometálicos de hólmio. A modelagem das sugerem a adequação do modelo proposto para descrever o sistema.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica; ao CETEM pela oportunidade e infraestrutura; aos meus orientadores pelos ensinamentos e auxílio; e à equipe de técnicos e bolsistas que contribuíram na realização deste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFONIN, Mikhail A.; NECHAEV, Andrey V.; YAKIMENKO, Ilya A.; BELOVA, Vera V. Extraction of Rare Earth Elements from Chloride Solutions Using Mixtures of P507 and Cyanex 272. *Compounds*, [S.L.], v. 4, n. 1, p. 172-181, 2024. MDPI.
- AGARWAL, V.; SAFARZADEH, M. S. Solvent extraction and molecular modeling studies of Dy(III) using acidic extractants. *Journal of Molecular Liquids*, [S.L.], v. 304, p. 112452, abr. 2020. Elsevier BV.
- Gupta, C. K.; Krishnamurthy, N. Extractive metallurgy of rare earths. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- WILSON, A. Matthew; BAILEY, Phillip J.; TASKER, Peter A.; TURKINGTON, Jennifer R.; GRANT, Richard A.; LOVE, Jason B. Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy. *Chem. Soc. Rev.*, [S.L.], v. 43, n. 1, p. 123-134, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC).
- XIE, Feng; ZHANG, Ting An; DREISINGER, David; DOYLE, Fiona. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Minerals Engineering*, [S.L.], v. 56, p. 10-28, fev. 2014. Elsevier BV.

ESTUDO DA LIXIVIAÇÃO ÁCIDA DOS TERRAS RARAS DE IMÃS DE NdFeB PÓS-CONSUMO

STUDY OF ACID LEACHING RARE EARTH ELEMENTS FROM NdFeB POST-CONSUMER MAGNETS

Paola de Albuquerque Maranhão Gonçalves

Aluna de Graduação da Engenharia Química, 8º período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM: outubro de 2024 a agosto de 2025
paollagoncalves@icloud.com

Ysrael Marrero Vera

Orientador, Eng. Químico, D.Sc.
yvera@cetem.gov.br

Marcelo de Luccas Dourado

Coorientador, Eng. Químico, M.Sc.
mdourado@cetem.gov.br

RESUMO

O aumento do consumo e a rápida obsolescência de dispositivos eletrônicos intensificaram a geração de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE), que contêm elevadas concentrações de elementos terras raras (ETRs), tornando-se fontes promissoras para sua recuperação. Este projeto teve como objetivo estudar a lixiviação ácida de ETRs a partir de ímãs pós-consumo, utilizando os ácidos clorídrico (HCl) e sulfúrico (H₂SO₄), em diferentes concentrações. Foram analisadas duas amostras de ímãs com distintos níveis de corrosão (preservada e oxidada), visando (1) identificar as condições mais eficientes e seletivas para extração dos ETRs e (2) minimizar a co-lixiviação do ferro (Fe). Os resultados mostraram que os ETRs são mais eficientemente e seletivamente lixiviados da amostra preservada, especialmente com o uso de HCl. A condição mais adequada foi de 2,92 g de HCl por grama de amostra preservada, permitindo a extração de 100% dos ETRs e 74% do Fe. Para a amostra oxidada, a melhor condição foi 4,38 g de HCl/g, com extração de 84% de ETRs e 57% de Fe. Devido à alta concentração de ferro nos lixiviados, torna-se necessária uma etapa posterior de purificação, a fim de viabilizar a recuperação seletiva dos ETRs.

Palavras-chave: Terras raras, lixiviação ácida, ímãs pós-consumo.

ABSTRACT

The increased consumption and rapid obsolescence of electronic devices have intensified the generation of waste electrical and electronic equipment (WEEE), which contains high concentrations of rare earth elements (REEs), making it a promising source for their recovery. This project aimed to study the acid leaching of REEs from post-consumer magnets using hydrochloric acid (HCl) and sulfuric acid (H₂SO₄) at different concentrations. Two magnet samples with different levels of corrosion (preserved and oxidized) were analyzed to identify the most efficient and selective conditions for REE extraction, minimizing co-leaching of iron (Fe). The results showed that REEs were more efficiently and selectively leached from the preserved sample, particularly with HCl. The optimal condition was 2.92 g of HCl per gram of preserved sample, enabling the extraction of 100% of the REEs and 74% of Fe. For the oxidized sample, the best condition was 4.38 g of HCl/g, resulting in 84% REE and 57% Fe extraction. Due to the high concentration of iron in the leachates, a subsequent purification step is necessary to enable the selective recovery of REEs.

Keywords: Rare earth elements, acid leaching, post-consumer magnets.

1. INTRODUÇÃO

Um ímã permanente é um material que mantém um campo magnético constante sem necessidade de corrente elétrica. Ímãs como os de neodímio-ferro-boro (NdFeB) são essenciais em tecnologias modernas devido à sua alta resistência à desmagnetização e produto magnético superior, sendo usados em HDs, equipamentos de ressonância magnética, motores, celulares, turbinas eólicas e veículos híbridos. Ao fim da vida útil, esses dispositivos tornam-se resíduos eletroeletrônicos (REEE), cujo volume cresce anualmente devido ao consumo e obsolescência acelerada (ONGONDO, WILLIAMS E CHERRETT, 2011).

O descarte inadequado gera impactos ambientais, incentivando a reciclagem, reutilização e recuperação de terras raras (ETRs), como neodímio, disprósio e praseodímio, presentes nos REEE. A mineração urbana surge como alternativa sustentável à extração convencional, com a hidrometalurgia destacando-se na recuperação eficiente desses metais (MÜNCHEN, 2021).

Os REEE têm concentração metálica maior que minérios naturais, e sua recuperação reduz a necessidade de novas jazidas, alinhando-se à economia circular. Isso minimiza impactos ambientais, gera empregos e promove inovação tecnológica (ABRÃO, 1994; XAVIER & OTTONI, 2021).

Estudos, como os de München (2016), propõem rotas hidrometalúrgicas para extração de ETRs de ímãs pós-consumo, utilizando H_2SO_4 e HCl para dissolução, seguida de lixiviação ácida em batelada para otimizar a recuperação dos metais.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo estudar a lixiviação ácida de elementos terras raras (ETRs) visando sua recuperação a partir de ímãs pós-consumo. Foram avaliadas diferentes condições experimentais, variando o tipo de ácido (H_2SO_4 e HCl), suas concentrações e o grau de corrosão das amostras. A comparação entre essas variáveis permitiu identificar as condições mais seletivas para a extração dos ETRs, minimizando a coextração de ferro.

3. METODOLOGIA

Neste estudo, foram utilizadas duas amostras de ímãs de NdFeB fornecidas pelo Laboratório de Materiais Magnéticos (Magma/UFSC), sendo uma preservada e outra oxidada. As amostras foram submetidas a ensaios de lixiviação com ácido sulfúrico e clorídrico em diferentes concentrações. (Tabela 1).

Tabela 1: Condições dos ensaios de lixiviação de cada amostra de ímã lixiviada.

Tipo de amostra	Ácido	Intervalo de concentração (mol/L)	Intervalo do consumo específico de ácido (g/g)
Preservada	H_2SO_4	0,072 - 1,50	0,28 - 5,88
Preservada	HCl	0,072 - 4,00	0,10 - 5,84
Oxidada	H_2SO_4	0,072 - 5,00	0,28 - 19,60
Oxidada	HCl	0,14 - 5,00	0,21 - 7,30

Os ensaios de lixiviação foram realizados em reator de vidro de 250 mL contendo 100 mL de solução lixiviante e 2,5 g de amostra por 1 hora, sob agitação magnética constante e sem controle de temperatura ou pressão. As amostras sólidas foram caracterizadas por Fluorescência de Raios X (FRX), e os licores obtidos após filtração foram analisados por Espectrometria de Emissão Óptica e de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) para quantificação dos ETRs e impurezas como o ferro.

Com base nas concentrações dos elementos nos ímãs e nos lixiviados, foi calculado o percentual de lixiviação (Equação 1). A seletividade dos ETRs em relação ao ferro foi avaliada pela razão entre os teores extraídos, permitindo analisar a competitividade entre as espécies metálicas sob diferentes condições de ataque ácido (Equação 2).

$$\% \text{ Lixiviação} = \frac{C(x).Vs}{\% \left(\frac{m}{m}\right) \cdot m_{\text{amostra}}} \quad (1)$$

$$\text{Seletividade} = \frac{\% \text{ Lixiação total ETR}}{\% \text{ Lixiviação Fe}} \quad (2)$$

Nas Equações 1 e 2, C(x) representa a concentração do elemento lixiviado (mg/L); Vs, o volume da solução (0,1 L); o $\% \left(\frac{m}{m}\right)$, a composição do elemento na amostra; m_{amostra} , a massa da amostra (2,5g); o % Lixiviação; o percentual total de metal (ETR, Fe) lixiviado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise Química das Amostras Preservada e Oxidada

As análises mostraram que a amostra preservada continha 49,87% Fe, 22,21% Nd, 6,04% Pr, 1,6% Dy, 1,5% Gd e 0,7% Ho, enquanto a amostra oxidada, 52,75% Fe, 20,40% Nd, 5,72% Pr, 1,49% Dy, 1,51% Gd e 0,58% Ho.

4.2 Lixiviação da Amostra Preservada

Na Figura 1 e 2 são apresentados gráficos com os valores de lixiviação dos ETRs e do ferro em função do consumo específico dos ácidos sulfúrico e clorídrico.

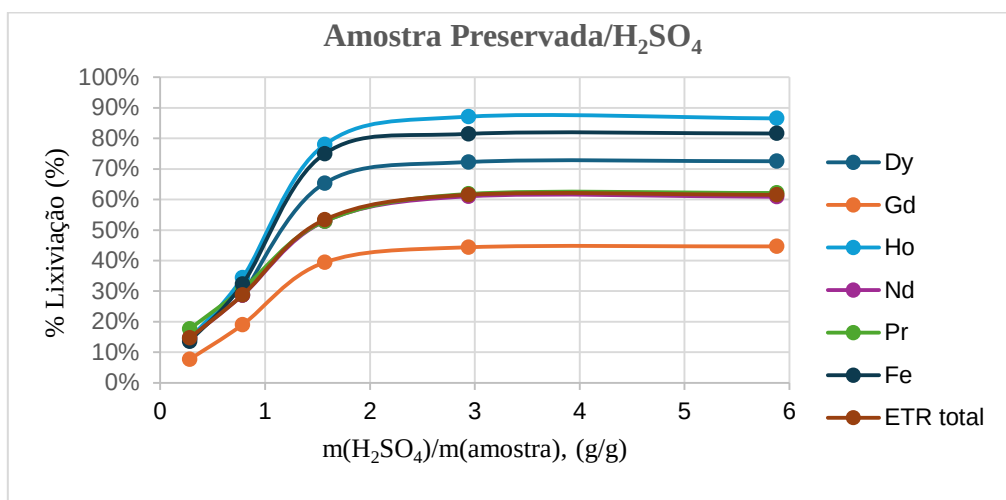


Figura 1: Percentuais de lixiviação de ETR e Ferro presentes em ímã preservado com H₂SO₄ em função do Consumo específico.

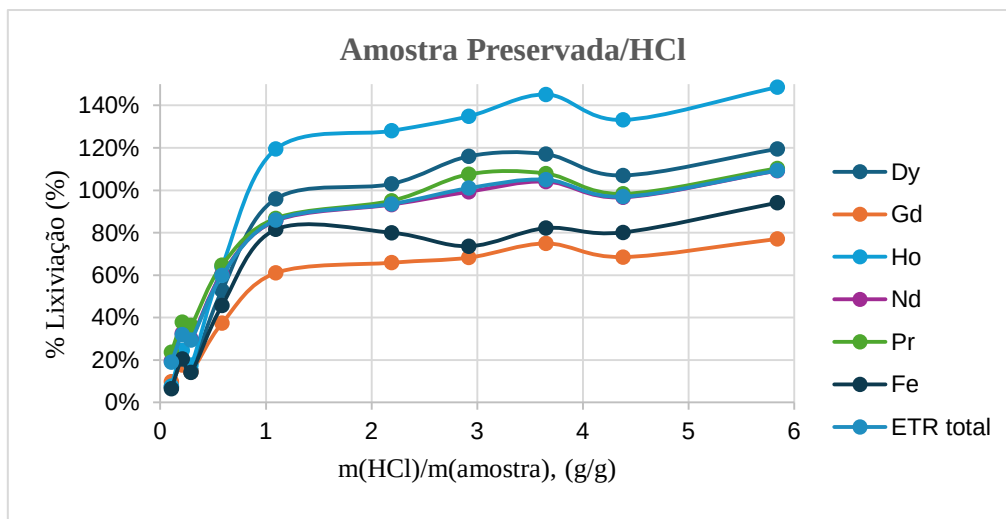


Figura 2: Percentual de lixiviação de ETR e Ferro presentes em ímã preservado com HCl em função do Consumo específico.

A análise dos gráficos demonstrou que, na amostra preservada, o incremento na concentração ácida elevou a lixiviação tanto dos ETRs quanto do ferro. Para o H_2SO_4 , o consumo específico ótimo foi de 2,94 g/g, resultando em 62% de lixiviação de ETRs e 81% de Fe, equilibrando seletividade e eficiência. Já com o HCl, o consumo ideal foi de 2,92 g/g, alcançando ~100% de recuperação de ETRs e ~74% de Fe.

A Figura 3 apresenta o gráfico com os valores de seletividade de lixiviação dos ETRs com relação ao ferro em função do consumo específico dos ácidos clorídrico e sulfúrico.

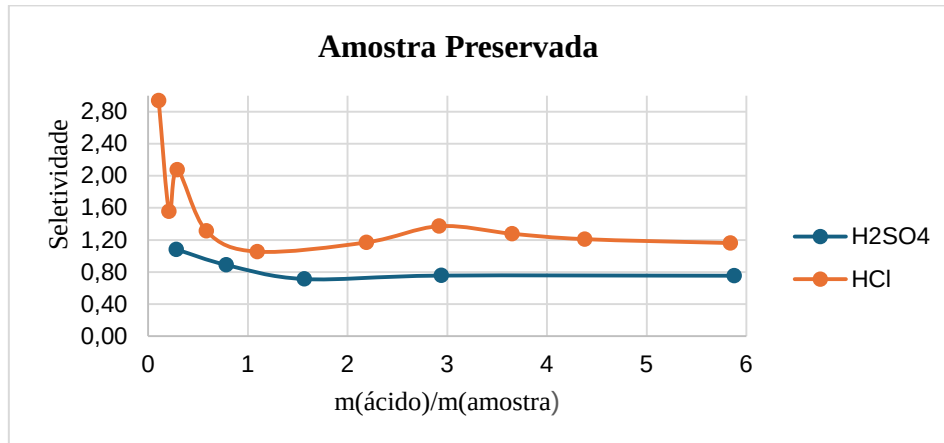


Figura 3: Seletividade da lixiviação de ETR em relação à lixiviação de ferro contidos no ímã preservado em função do Consumo específico dos ácidos sulfúrico e clorídrico.

De acordo com Figura 3, verificou-se que a seletividade da lixiviação de ETR com relação ao Fe obtida com HCl foi superior à obtida com H_2SO_4 .

4.3 Lixiviação da Amostra Oxidada

As Figuras 4 e 5 mostram os gráficos de % de Lixiviação dos ETR e do ferro da amostra de ímã oxidada em função do consumo específico dos ácidos sulfúrico e clorídrico.

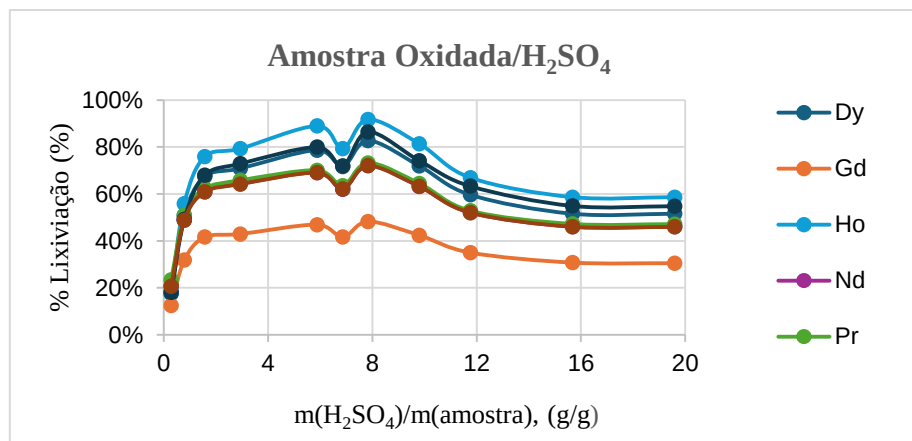


Figura 4: Percentual de lixiviação de ETR e Ferro presentes em ímã oxidado com H₂SO₄ em função do Consumo específico.

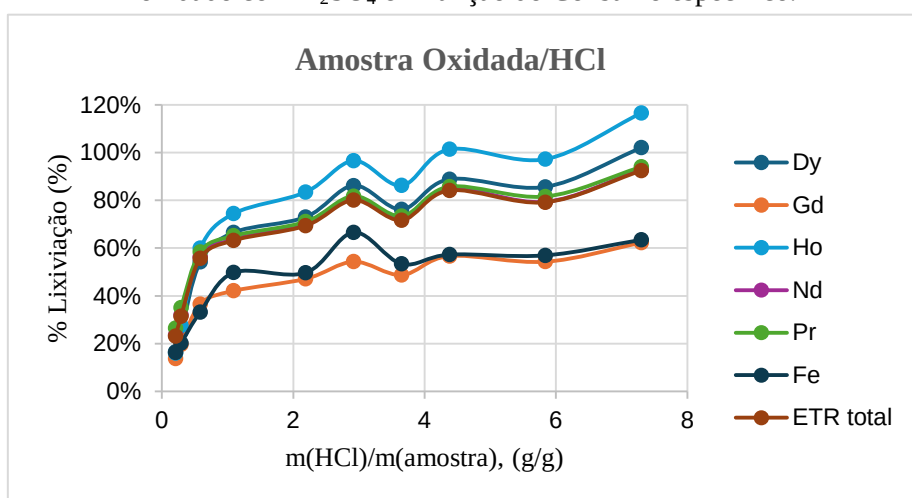


Figura 5: Percentual de lixiviação de ETR e Ferro presentes em ímã oxidado com HCl em função do Consumo específico.

A lixiviação da amostra oxidada mostrou que os consumos específicos ideais para a extração foram de 4,38 g de HCl e 7,84 g de H₂SO₄ por grama de amostra, sendo que o HCl permitiu extrair 76% dos elementos terras raras e 57% do ferro (Fe), enquanto o H₂SO₄ apresentou eficiência de 72% na extração de ETRs e 86% de Fe, demonstrando um melhor desempenho do HCl no processo de lixiviação.

A Figura 6 apresenta o gráfico com os valores de seletividade de lixiviação dos ETRs com relação ao ferro em função do consumo específico dos ácidos clorídrico e sulfúrico.

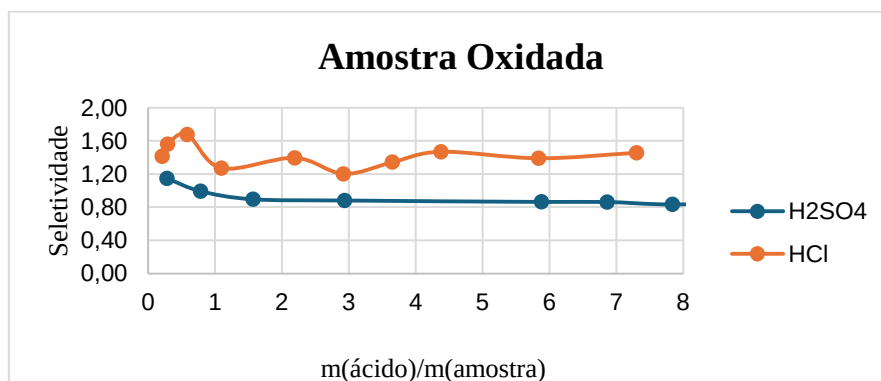


Figura 6: Seletividade da lixiviação de ETR em relação à lixiviação de ferro contidos no ímã oxidado em função do Consumo específico dos ácidos sulfúrico e clorídrico.

Da mesma forma, para a amostra oxidada, o ácido clorídrico também mostrou desempenho superior ao do ácido sulfúrico, tendo melhor seletividade e apresentando extrações mais significativas dos ETRs com menor consumo específico de ácido (Figura 6).

5. CONCLUSÕES

A análise dos ensaios de lixiviação com ímãs pós-consumo permitiu comparar o desempenho dos ácidos H_2SO_4 e HCl na extração de elementos terras raras, considerando diferentes concentrações e graus de corrosão das amostras. O ácido clorídrico mostrou-se mais eficiente e seletivo, especialmente nas amostras preservadas, promovendo maior extração de ETRs com menor coextração de ferro. Já nas amostras oxidadas, foi necessário maior consumo de reagente, com redução da seletividade e aumento dos custos. Assim, a lixiviação com HCl demonstrou ser a alternativa mais adequada para a recuperação eficiente de terras raras, tanto em amostras preservadas quanto oxidadas.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, ao CETEM pela infraestrutura e oportunidade, aos orientadores Ysrael Marrero Vera e Marcelo De Luccas Dourado e ao Engenheiro Químico Kleby Soares do Nascimento pelo apoio e orientação, à equipe técnica e de bolsistas pela colaboração, e ao Laboratório de Magma da UFSC pelo fornecimento dos ímãs.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

MÜNCHEN, D.D. **Recuperação de neodímio a partir de ímãs de neodímio-ferro-boro por meio de processos mecânicos hidrometalúrgicos**. 2016. 63 f. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

MÜNCHEN, D.D. **Estudo comparativo entre rotas de recuperação de elementos terras raras contidos em ímãs permanentes de neodímio-ferro-boro (NdFeB) de hard disk drives**. 2021. 137 f. Tese de doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021.

ONGONDO, F.O.; WILLIAMS, I.D.; CHERRETT, T.J. How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes. **Waste Management**, v. 31, n. 4, p. 714-730, 2011.

XAVIER, L.H.; OTTONI, M. (org). **Mineração Urbana: Conceitos e análise do potencial dos resíduos eletroeletrônicos**. 1ª ed. Rio de Janeiro. Centro de Tecnologia Mineral, CETEM/MCTI. 2021.

DESEMPENHO ESTRUTURAL DE COMPÓSITOS DE PU VEGETAL COM RESÍDUOS MINERAIS: UMA ABORDAGEM SUSTENTÁVEL

STRUCTURAL PERFORMANCE OF BIO-BASED PU COMPOSITES WITH MINERAL RESIDUES: A SUSTAINABLE APPROACH

Pedro Afonso de Moraes Paes

Graduando Engenharia de Materiais, 10º período, FCEE/UERJ

Bolsista de IC - CNPq, setembro de 2024 até agosto de 2025

pedromoraespaes@gmail.com

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

Orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.

rcarlos@cetem.gov.br

Daniele Cruz Bastos

Coorientadora, Engenheira Química, D.Sc.

daniele_cruz@yahoo.com.br

RESUMO

O uso de resina de poliuretano vegetal associado a resíduos de rochas ornamentais configura uma solução técnica e ambientalmente viável para aplicações em construção civil, mobiliário, elementos arquitetônicos e outros setores que demandam materiais sustentáveis e de alto desempenho. Neste trabalho foram avaliados compósitos contendo resíduos de pegmatito com duas diferentes granulometrias (abaixo e acima de 0,212 mm) e resina de poliuretano (PU), por moldagem a frio. As seguintes formulações foram preparadas e posteriormente caracterizadas PU/Pegmatito (% m/m): 20/80 e 50/50 (<0,212 mm) e 30/70 e 50/50 (>0,212 mm). Foram avaliadas as seguintes propriedades: densidade (ASTM D792), dureza Shore D (ASTM D2240) e resistência ao Impacto Izod (ASTM D256). Conclui-se que a formulação 40/60 (<0,212 mm) mostrou-se a mais promissora tecnicamente, oferecendo um equilíbrio eficiente entre rigidez, resistência mecânica e estabilidade dimensional. Por outro lado, teores de resíduo superiores a 60%, especialmente com partículas finas, tendem a comprometer a integridade do material, exigindo ajustes no processamento para evitar porosidade excessiva e perda de desempenho.

Palavras-chave: Poliuretano; pegmatito; construção civil; materiais sustentáveis.

ABSTRACT

The use of bio-based PU combined with stone residues presents a technically and environmentally viable solution for applications in civil construction, furniture, architectural elements, and other sectors that demand high-performance and sustainable materials. In this study, composites containing pegmatite residues with two different particle size distributions (below and above 0.212 mm) and polyurethane resin (PU) were prepared by cold molding. The following PU/Pegmatite (wt%) formulations were developed and subsequently characterized: 20/80 to 50/50 (<0,212 mm) and 30/70 to 50/50 (>0,212 mm). The evaluated properties included: density (ASTM D792), Shore D Hardness (ASTM D2240), and Impact Resistance (ASTM D256). The 40/60 (<0,212 mm) formulation proved to be the most technically promising, offering an efficient balance between rigidity, mechanical strength, and dimensional stability. On the other hand, filler contents above 60%, especially with finer particles, tend to compromise the integrity of the material, requiring adjustments in processing to avoid excessive porosity.

Keywords: Polyurethane; pegmatite; civil construction; sustainable materials.

1. INTRODUÇÃO

Entre os polímeros pesquisados, destaca-se a resina de poliuretano derivada do óleo de mamona, que pode ser obtida como uma resina bicomponente, resultante da mistura, em temperatura ambiente, de um polímero, o isocianato polifuncional (pré-polímero), e um componente polioli, derivado do óleo de mamona. Essas resinas apresentam desempenho satisfatório na produção de materiais compósitos voltados para aplicações industriais (ABEL-HAMID et al. 2019; CALEGARI et al. 2017). Um dos principais benefícios do uso da PU de origem vegetal é sua biodegradabilidade na presença de microrganismos, considerando o ciclo de vida do material, conforme comprovado por Cangemi et al. (2008), diferentemente de outros polímeros termorrígidos, como as resinas epóxi e poliéster, que não apresentam degradabilidade natural.

Pesquisas atuais estão explorando a viabilidade de materiais de poliuretano (PU) sustentáveis e de alto desempenho. Para superar as limitações dos materiais de injeção à base de PU, a adição de cargas para substituir parcialmente o PU tem se mostrado uma solução viável. As fontes comuns de cargas incluem resíduos sólidos e minerais inorgânicos, que podem melhorar as propriedades mecânicas e a durabilidade do PU. Estudos existentes investigam o uso de materiais como dióxido de titânio (TiO_2), materiais fibrosos, cascas vegetais, hidróxido de alumínio, titanato de bário, cinzas volantes e carbonato de cálcio (XIONG et al., 2024).

A adição de resíduos minerais oriundos do beneficiamento de rochas ornamentais, como mármore, granito e pegmatito, representa uma estratégia eficiente e ambientalmente responsável, alinhada aos conceitos de valorização de resíduos sólidos e economia circular (BARROS et al., 2018).

Esses resíduos, amplamente disponíveis e frequentemente descartados em grandes volumes, apresentam composição rica em minerais como sílica, feldspato e carbonatos, capazes de conferir rigidez, resistência térmica e propriedades funcionais ao compósito final. O desempenho do material, no entanto, depende diretamente da granulometria, proporção e dispersão das partículas minerais na matriz, fatores que afetam significativamente propriedades do produto (SILVEIRA et al., 2024).

Dessa forma, o uso de PU vegetal associado a resíduos de rocha configura uma solução técnica e ambientalmente viável para aplicações em construção civil, mobiliário, elementos arquitetônicos e outros setores que demandam materiais sustentáveis e de alto desempenho.

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo preparar e caracterizar compósitos contendo resíduos de pegmatito com duas diferentes granulometrias (abaixo e a cima de 0,212 mm) e resina de poliuretano (PU), para possível aplicação na construção civil.

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais

A resina de poliuretano vegetal obtida a partir do óleo de mamona, atóxica e sem cheiro, foi gentilmente doada pela empresa Sinergia (São Paulo). Resíduos oriundos do beneficiamento de pegmatitos ornamentais foram doados pelo CETEM em granulometria abaixo e a cima de 0,212 mm.

3.2. Preparação dos Compósitos

As formulações foram preparadas por moldagem à frio. Inicialmente os componetes da resina formam misturados na proporção 1:1 em massa, em bécher de vidro com auxílio de bastão de vidro. Posteriormente foram pesadas as proporções mássicas para cada uma das formulações PU/Pegmatito, conforme mostra a Tabela 1, misturadas e vertidas em molde de gelatina, onde foram deixados secando por 7 dias, à temperatura ambiente. Após secagem as amostras foram

lixadas, até para ajustar a largura (12 mm) e a espessura (6 mm). Em seguida foram realizados ensaios de Densidade (ASTM D792), Dureza Shore D (ASTM D2240) e Resistência ao Impacto (ASTM D256).

Tabela 1: Formulações Pegmatito/PU.

Formulações PU/Pegmatito (% m/m)	PU (g)	Pegmatito (g)	Tamanho resíduo
20/80	20	80	< 0,212 mm
30/70	30	70	
40/60	40	60	
50/50	50	50	
30/70	30	70	>0,212 mm
40/60	40	60	
50/50	50	50	

3.3. Ensaio de Densidade

Para a realização do ensaio de densidade foi utilizada a Norma ASTM D792 (2008).

3.4. Dureza

A dureza das amostras foi determinado segundo a norma ASTM D 2240.

3.5. Ensaio de Impacto Izod

O impacto Izod foi realizado seguindo a norma ASTM D-256.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Densidade

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados de densidade das formulações. As amostras apresentaram valores de densidade variando de 0,72 e 1,33 g.cm⁻³. A densidade foi fortemente influenciada pela proporção e pelo tamanho das partículas de resíduo. Teores elevados de resíduo fino (<0,212mm), especialmente na formulação 20/80, resultaram em maior densidade (1,33 g.cm⁻³). Já o aumento da quantidade de resina na amostras 50/50 resultou em uma diminuição do valor de densidade, atribuído à formação de microvazios durante o processamento.

Comparando-se as amostras com tamanho de partícula superior a 0,212mm, os valores de densidade mostraram-se mais próximos, indicando uma melhor homogeneização principalmente para maiores teores de resíduo. Comparando-se com a literatura, no trabalho de da Silveira et al. (2024), valores semelhantes foram encontrados para compósitos de PEAD/resíduos de Bege Bahia e PEAD/Resíduos de calcário, com a densidade variando de 1,068 a 1,175 g.cm⁻³. As variações na densidade podem ser atribuídas a diferenças na compactação e rugosidade das partículas (SANTOS et al., 2023).

Tabela 2: Resultado do ensaio de densidade das formulações (g/cm³).

PU/Pegmatito	Tamanho (mm)	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	Média	Desvio
20/80	<0,212	1,360	1,311	1,337	1,322	1,328	1,3316	0,0184
30/70		1,053	1,084	1,025	1,046	1,069	1,0554	0,0224
40/60		1,147	1,112	1,140	1,122	1,103	1,1248	0,0185
50/50		0,494	0,842	0,770	0,72	0,763	0,7178	0,1325
30/70	>0,212	1,145	1,104	1,104	1,173	1,033	1,1118	0,0528
40/60		1,139	1,184	1,033	1,122	1,014	1,0984	0,0723
50/50		1,051	1,017	1,035	1,064	0,993	1,0320	0,0280

4.2. Dureza

Resultados do ensaio de dureza Shore D estão apresentados na Tabela 3. As amostras 20/80 e 40/60 com partículas finas (<0,212mm) atingiram as maiores durezas, demonstrando que, em compósitos bem densificados, o conteúdo de carga mineral aumenta significativamente a resistência à penetração. Por outro lado, formulações com partículas grossas (>0,212mm) ou teor de resina excessivo apresentaram redução da dureza, o que reflete uma possível fragilidade superficial. Valores semelhantes foram reportados por Silveira et al. (2024), cuja dureza de compósitos PEAD/Bege Bahia e PEAD/Calcário variaram de 57,40 a 59,80 Shore D.

Tabela 3: Resultado do ensaio de dureza Shore D das formulações.

PU/Pegmatito	Tamanho (mm)	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	Média	Desvio
20/80	<0,212	63	65	69	62	70	65,8	3,6
30/70		51	62	57	58	63	58,2	4,8
40/60		67	67	60	65	71	66,0	4,0
50/50		58	45	38	34	34	41,8	10,1
30/70	>0,212	45	40	57	48	46	47,2	6,22
40/60		49	53	52	61	47	52,4	5,36
50/50		29	50	44	30	33	37,2	9,31

4.3. Resistência ao Impacto

Na Figura 1 apresentam-se os resultados do ensaio de Impacto Izod das formulações. Os resultados indicam um aumento da resistência nas amostras com 50 e 60% de resíduo independente do tamanho de partícula do resíduo, entretanto, o aumento subsequente da carga para 70 e 80%, reduz esta propriedade. Considerando que na literatura, Silveira et al. (2024) encontraram resultados variando entre 2,61 e 3,62 MPa para compósitos de PEAD/BB e PEAD/Calcário, os resultados das formulações PU/Pegmatito apresentaram valores de resistência ao impacto satisfatórios.

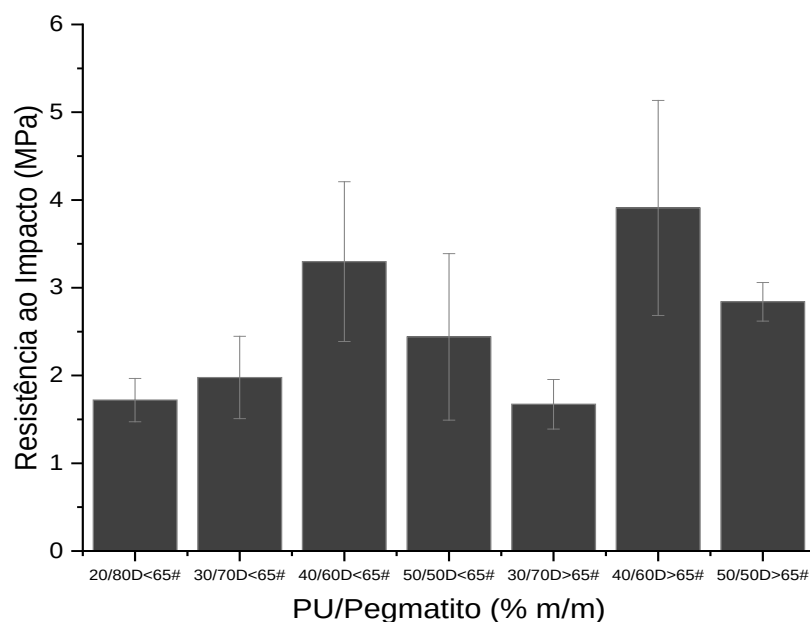


Figura 1: Resultados do ensaio de Impacto Izod (MPa) das formulações.

5. CONCLUSÕES

Pôde-se concluir que é possível a aplicação de resíduos de pegmatitos na matriz do PU vegetal para geração de novos compósitos para construção civil. A densidade foi influenciada pela proporção e pelo tamanho das partículas de resíduo. Teores elevados de resina na formulação 50/50 (<0,212mm) resultaram em uma diminuição da densidade ($0,72 \text{ g.cm}^{-3}$) e alta variabilidade, atribuídas à formação de microvazios durante o processamento.

A dureza Shore D, por sua vez, apresentou correlação direta com a densidade nas formulações mais homogêneas. As amostras 20/80 e 40/60 com partículas finas atingiram as maiores durezas, demonstrando que, em compósitos bem densificados, o conteúdo de carga mineral aumenta significativamente a resistência à penetração. Por outro lado, formulações com partículas grossas ou teor de resina excessivo (50%) apresentaram redução da dureza e possível fragilidade superficial.

A amostra 40/60 (< 0,212 mm) destacou-se com a maior resistência ao impacto (3,91 MPa), boa homogeneidade (densidade de $1,12 \text{ g.cm}^{-3}$) e dureza igual 66 Shore D, indicando uma boa combinação entre tenacidade e rigidez superficial.

Dessa forma, a formulação e a seleção granulométrica do resíduo devem ser criteriosamente otimizadas conforme a aplicação-alvo, buscando o melhor compromisso entre resistência ao impacto, dureza superficial e compacidade estrutural.

6. AGRADECIMENTOS

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

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-HAMID, S.M.S.; AL-QABANDI, O.A.; ELMINSHAWY, N.A.S.; BASSYOUNI, M.; ZOROMBA, M.S.; ABDEL-AZIZ, M.H.; MIRA, H.; ELHENAWY, Y. Fabrication and characterization of microcellular polyurethane sisal biocomposites, *Molecules* 24 (24) (2019).
- BARROS, M.M.; 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*, 232 (2020) 117252.
- CALEGARI, E.P.; PORTO, J.S.; ANGRIZANI, C.C.; DE OLIVEIRA, B.F.; DUARTE, L.C.; AMICO, S.C. Reuse of waste paper and rice hulls as filler in polymeric matrix composites, *Rev. Mater.* 22 (2) (2017).
- CANGEMI, J.M.; SANTOS, A.M.; NETO, S.C.; CHIERICE, G.O. Biodegradation of polyurethane derived from castor oil, *Polímeros: Ciênc. Tecnol.* 18 (3) (2008).
- FARIA, D.L.; GONÇALVES, F.G.; MAFFIOLETTI, F.D. et al. Particleboards based on agricultural and agroforestry wastes glued with vegetal polyurethane adhesive: An efficient and eco-friendly alternative, *Industrial Crops & Products* 214 (2024) 118540.
- RAN, M.; ZHOU, X.; YAN, Y.; JIANG, R.; ZHOU, X. Grouting mechanism of polyurethane composite materials in asphalt pavement subsidence, *Materials* 16 (2023) 7052.
- SANTOS, R.S.; SILVEIRA, P.H.P.M.; BASTOS, B.C.; CONCEIÇÃO, M.N.; RIBEIRO, 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* 5 (3) (2023) 1-17.
- XIONG, K.; ZHANG, J.; HE, Y.; LI, J.; ZHANG, M.; LI, R.; PEI, J.; LI, Y.; LY, L. Introducing the mineral powder to strengthen polyurethane grouting materials for crack repair of asphalt pavements, *Construction and Building Materials* 453 (2024) 139023.

SUBSTITUIÇÃO DE SN POR FE, MN, NB, TA E TI EM CASSITERITA E CORRELAÇÕES COM A ESPECTROSCOPIA RAMAN

SUBSTITUTION OF SN BY FE, MN, NB, TA AND TI IN CASSITERITE AND CORRELATIONS WITH RAMAN SPECTROSCOPY

Pedro Changuir Sarapeck Silva Pinto

Aluno de Graduação da Geologia 8º período, UFRJ

Período PIBIC: Agosto de 2023 a Agosto de 2025

changuir.pessoal@gmail.com

Felipe Emerson André Alves

Orientador, geólogo, D.Sc.

felipeemersonaalves@gmail.com

Reiner Neumann

Coorientador, geólogo, D.Sc.

rneumann@cetem.gov.br

RESUMO

O objetivo do trabalho é investigar o efeito da substituição de Sn por Fe, Mn, Nb, Ta e Ti nas vibrações moleculares que descrevem a cassiterita (SnO_2) e analisar a viabilidade da utilização da espectroscopia Raman como ferramenta para sua caracterização química. Para isso, foram reunidas 3078 análises pontuais de cassiterita obtidas por microscopia eletrônica de varredura com microanálise química por dispersão de energia (MEV-EDS) ou espectrometria de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDS) que foram utilizadas para determinar os limites que definem as composições mais comuns de cassiterita, quanto a presença dos elementos investigados ($\text{Sn}_{6.7-8}\text{Fe}_{0-0.5}\text{Mn}_{0-0.2}\text{Nb}_{0-0.5}\text{Ta}_{0-0.8}\text{Ti}_{0-0.35}\text{O}_{16}$). Os dados evidenciam a predominância dos mecanismos de substituição 1) $3 \text{Sn}^{4+} \leftrightarrow 2 (\text{Nb,Ta})^{5+} + (\text{Fe,Mn})^{2+}$ e 2) $\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$. Um grão foi utilizado para a obtenção de espectros Raman de 13 pontos previamente analisados por MEV-EDS. Os valores relativos de intensidade e área das bandas E_g ($\sim 446 \text{ cm}^{-1}$) e A_n ($\sim 832 \text{ cm}^{-1}$) mostram correlações positivas com os teores de Fe, Nb e Ta em cassiterita. Outras correlações indicam que o deslocamento correspondente à posição de maior frequência de espalhamento Raman das bandas A_{1g} ($\sim 631 \text{ cm}^{-1}$), E_g ($\sim 446 \text{ cm}^{-1}$) e A_n ($\sim 836 \text{ cm}^{-1}$) diminui com o aumento desses elementos, enquanto a banda B_{2g} ($\sim 775 \text{ cm}^{-1}$) mostra uma tendência oposta. Esses resultados evidenciam a relação da espectroscopia Raman com a composição química de cassiterita no intervalo composicional ($\text{Sn}_{6.9-8}\text{Fe}_{0-0.23}\text{Nb}_{0-0.9}\text{Ta}_{0-0.43}$), que pode servir como base para o desenvolvimento de um novo método analítico.

Palavras chave: Cassiterita, estanho, nióbio, tântalo, espectroscopia raman.

ABSTRACT

This work aims to investigate the effect of the substitution of Sn by Fe, Mn, Nb, Ta and Ti in the molecular vibrations that describe cassiterite (SnO_2) and analyse the viability of using Raman spectroscopy as a tool for chemical characterization. For that, 3078 point analyses obtained by SEM-EDS/WDS were used to establish thresholds that define the most common compositions for the presence of the investigated elements in cassiterite ($\text{Sn}_{6.7-8}\text{Fe}_{0-0.5}\text{Mn}_{0-0.2}\text{Nb}_{0-0.5}\text{Ta}_{0-0.8}\text{Ti}_{0-0.35}\text{O}_{16}$). The data supports the predominance of the substitution mechanisms 1) $3 \text{Sn}^{4+} \leftrightarrow 2 (\text{Nb,Ta})^{5+} + (\text{Fe,Mn})^{2+}$ and 2) $\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$. A grain was used for obtaining Raman spectra for 13 points previously analysed by SEM-EDS. The relative values of intensity and area of the bands E_g ($\sim 446 \text{ cm}^{-1}$) and A_n ($\sim 832 \text{ cm}^{-1}$) show positive correlations with the contents of Fe, Nb and Ta in cassiterite. Other correlations indicate that the shift matching the position of highest frequency of Raman scattering of the bands A_{1g} ($\sim 631 \text{ cm}^{-1}$), E_g ($\sim 446 \text{ cm}^{-1}$) and A_n ($\sim 836 \text{ cm}^{-1}$) decreases with the entrance of these elements, while the band B_{2g} ($\sim 775 \text{ cm}^{-1}$)

¹) shows an opposing behaviour. These results demonstrate the relationship between Raman spectroscopy and chemical composition of cassiterite in the compositional interval ($\text{Sn}_{6.9-8}\text{Fe}_{0.0.23}\text{Nb}_{0-0.9}\text{Ta}_{0-0.43}$), which can act as a foundation for the development of a new analytical method.

Palavras chave: Cassiterite, tin, niobium, tantalum, raman spectroscopy.

1. INTRODUÇÃO

A demanda por metais como Li, Co, Ni, Nb, Sn, Ta e elementos terras raras tem crescido exponencialmente por serem elementos de grande importância para as tecnologias modernas (JOWITT, 2015). O estanho (Sn) tem muitas propriedades importantes que são úteis para soldagem, encanamento, revestimentos e ligas metálicas (ANGADI et al., 2015). Dentre os 108 minerais essencialmente compostos por Sn (IMA, 2025), a cassiterita (SnO_2) é o mais comum. Esse mineral é comumente produzido de minérios pegmatíticos, nos quais a cassiterita ocorre associada a minerais carreadores de Nb e Ta, como aqueles dos grupos da columbita e do pirocloro (ALVES et al., 2021). Além de sua comum associação com esses minerais, a cassiterita pode conter Fe, Mn, Nb, Ta e Ti em sua própria estrutura por meio de diferentes mecanismos de substituição (e.g. $\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow (\text{Ta}, \text{Nb})^{4+}$ and $3 \text{Sn}^{4+} \leftrightarrow 2 (\text{Ta}, \text{Nb})^{5+} + (\text{Fe}, \text{Mn})^{2+}$ - MOLLER et al. 1988).

A maioria das aplicações industriais desses metais demandam concentrados de alta pureza e os possíveis processos de extração de metais estratégicos como Nb e Ta como subprodutos do Sn a partir de cassiterita requerem conhecimento prévio da concentração desses elementos no mineral. Nesse cenário, a investigação da extensão da substituição de Sn por Fe, Mn, Nb, Ta e Ti em cassiterita e o desenvolvimento de novos métodos analíticos para sua caracterização tornam-se relevantes para a indústria mineral. Um novo método de caracterização mineral para cassiterita utilizando espectroscopia Raman tem o potencial de fornecer informações detalhadas sobre a composição e pureza do mineral por meio de uma análise rápida e não destrutiva, ainda nos estágios iniciais de exploração e prospecção, o que otimizará a cadeia produtiva.

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo investigar a substituição de Sn por Fe, Mn, Nb, Ta e Ti em cassiterita e traçar correlações entre atributos de bandas de deslocamento Raman e os dados composicionais correspondentes, com o intuito de compreender a viabilidade da caracterização química de cassiterita por Espectroscopia Raman.

3. METODOLOGIA

Foi realizada uma pesquisa bibliográfica para a reunião de análises pontuais de cassiterita obtidas por MEV-EDS e/ou WDS. Além disso, imagens de elétrons retroespalhados e novas análises químicas foram adquiridas com um MEV Zeiss Sigma 300 VP acoplado a um EDS Bruker Quantax 800, com dois detectores Bruker XFlash 6|60, com tensão de aceleração de elétrons igual a 15 kV e abertura de 30 μm . As análises químicas foram realizadas com live time de 30 segundos. Gráficos com histogramas foram produzidos com as bibliotecas Python: Matplotlib, Seaborn, Pandas e Numpy. Foi usada uma microsonda Raman Horiba Jobin Yvon LabRAM 800 HR equipada com um detector CCD eletronicamente resfriado acoplado a um microscópio óptico Olympus BX41, sob as condições de análise: comprimento de onda da fonte de excitação de 632.8 nm, grating de 1800, objetiva de 100x LWD e abertura de 100 μm . O intervalo entre 100 e 900 cm^{-1} foi analisado em 3 sub-intervalos, que foram medidos duas vezes com tempo de acumulação de sinal de 8 segundos cada. As bandas de desvio Raman foram deconvoluídas com funções Gaussianas após subtração de background por meio de ajuste de uma linha de base com uma função polinomial. Os atributos de cada função de banda foram divididos pelos atributos correspondentes da banda de referência selecionada ($\sim 631 \text{ cm}^{-1}$) para normalização.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esse estudo atualizou a base de dados composicionais de cassiterita compilada por Pinto et al. (2024) com dados de Feng et al. (2019) e de Bennett et al. (2024) para investigar a concentração de elementos em 3078 análises pontuais de cassiterita por MEV-EDS/WDS em a.p.f.u. normalizadas para 16 átomos de oxigênio. A maioria das cassiteritas é proveniente de pegmatitos, mas análises de grãos de depósitos de greisen, skarn, granito e veio de quartzo disponibilizadas por Bennett et al. (2024) também foram estudadas.

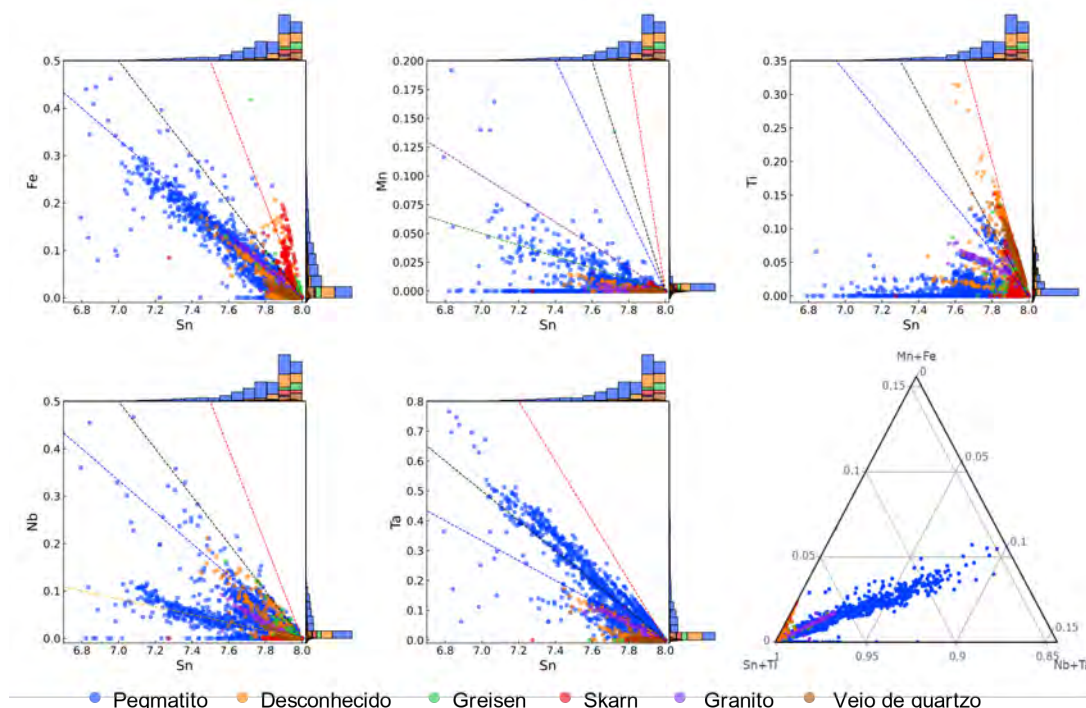


Figura 1: Gráficos de dispersão com histogramas mostrando a distribuição de Sn com os elementos Fe, Mn, Nb, Ta e Ti em cassiterita. Valores em a.p.f.u., normalizado para 16 átomos de oxigênio. Diagrama ternário mostra as proporções entre Sn+Ti, Mn+Fe e Nb+Ta em cassiterita. As cores indicam o ambiente de mineralização.

Gráficos que mostram as correlações entre Sn e os elementos substituintes mais comuns em cassiterita (Figura 1) permitiram a identificação de *outliers*, que foram reanalisados por MEV-EDS ou excluídos após a constatação de que se tratavam de inclusões de outros minerais. Por outro lado, alguns deles representam composições excepcionais de cassiterita, logo foram mantidos na base de dados. Com a nova base de dados, os limites que descrevem as composições mais comuns previamente sugeridos por Pinto et al. (2024) foram atualizados para: Sn: 6.7-8.0; Ta: 0-0.8; Fe: 0-0.5; Mn: 0-0.2; Nb: 0-0.5; Ti: 0-0.35. As correlações negativas representam a substituição do Sn por Fe, Mn, Nb, Ta e Ti em cassiterita. As razões em que ela mais comumente ocorre podem ser interpretadas como evidência para a predominância dos mecanismos de substituição: $3 \text{ Sn}^{4+} \leftrightarrow 2 (\text{Ta}, \text{Nb})^{5+} + (\text{Fe}, \text{Mn})^{2+}$ (MOLLER et al., 1988) e $\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$ (BENNETT et al., 2024). O grupo de análises obtidas por MEV-EDS encontra-se mais disperso em todos os gráficos.

A espectroscopia Raman foi usada para 13 análises pontuais em um grão da amostra CC6 do Corpo C da mina da Volta Grande (Figura 2A). Analisamos 3 bandas de desvio Raman que foram associadas a 3 dos 4 modos vibracionais ativos no Raman comumente observados em cassiterita (A_{1g} , E_g e B_{2g}) e uma banda associada a um modo vibracional que não é calculado para o mineral (A_n - RUCHENG et al., 1993). Na Tabela 1, comparamos nossos resultados com os de outros estudos.

Tabela 1: Desvios Raman (cm^{-1}) observados para as bandas analisadas.
m.v. = modo vibracional.

Esse estudo					Rucheng et al. (1993)		Katiyar et al. (1971)	
m.v.	média	sd	máx	min	máx	min	calculado	observado
E _g	445,8	0,3	446,6	445,3	-	-	441	476
A _{1g}	632,7	0,3	633,5	632,3	634	630	646	638
B _{2g}	775,0	0,7	776,0	773,1	726	724	752	782
A _n	835,3	1,3	838,1	832,6	830	830	-	-

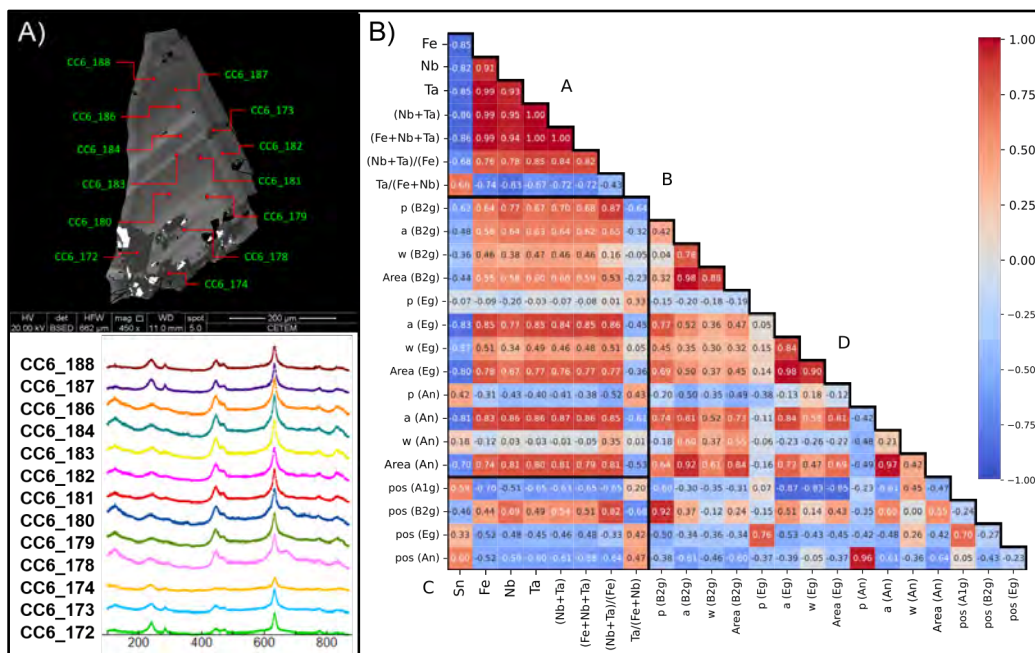


Figura 2: A) Imagem de elétrons retroespalhados do grão selecionado do Corpo C com os espectros Raman obtidos para cada ponto de análise. B) Matriz de correlação com dados composicionais, atributos relativos e posição das bandas de desvio Raman para cassiterita. Valores de R medidos por coeficiente de Pearson.

Quatro atributos relativos foram obtidos para descrever cada banda de desvio Raman: Posição (p), intensidade (a), largura à meia altura (w) e área. Eles foram utilizados, junto às concentrações elementais, para a plotagem de uma matriz de correlação (Figura 2B). Alguns estudos já apontavam para as correlações encontradas. Thomas (2024) descreveu uma forte correlação positiva entre a intensidade das bandas em $\sim 446 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 832 \text{ cm}^{-1}$. Já Wille et al. (2018) observaram que, em regiões mais ricas em Ta e Nb, as intensidades das bandas A_n (840 cm^{-1}) e B_{2g} (741 cm^{-1}) apresentaram-se mais elevadas, enquanto reduzidas em regiões pobres em Nb e Ta e com alto teor de Ti. Rucheng et al. (1993) e Zhao et al. (2019) observaram uma diminuição do deslocamento Raman da banda A_{1g} ($\sim 631 \text{ cm}^{-1}$) com o aumento dos teores de Fe, Mn, Nb e Ta em cassiterita. Nesse trabalho, foram identificadas correlações moderadas que indicam a mesma tendência, tanto para a banda A_{1g} como para E_g e A_n. Porém, o deslocamento da banda B_{2g} parece aumentar com os teores dos substituintes, e apresenta uma forte correlação com a razão (Nb+Ta)/(Fe).

5. CONCLUSÕES

Este estudo demonstrou que a substituição de Sn por Fe, Mn, Nb, Ta e Ti em cassiterita segue majoritariamente os mecanismos $3 \text{ Sn}^{4+} \leftrightarrow 2 (\text{Nb,Ta})^{5+} + (\text{Fe,Mn})^{2+}$ e $\text{Sn}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$, e a composição mais comum do mineral encontra-se no intervalo $\text{Sn}_{6,7-8}\text{Fe}_{0-0,5}\text{Mn}_{0-0,2}\text{Nb}_{0-0,5}\text{Ta}_{0-0,8}\text{Ti}_{0-}$.

$_{0.35}\text{O}_{16}$. As análises por Raman revelaram que os atributos das bandas Raman, especialmente E_g ($\sim 446\text{ cm}^{-1}$) e A_n ($\sim 832\text{ cm}^{-1}$), se correlacionam positivamente com os teores de Fe, Nb e Ta, enquanto os deslocamentos de A_{1g} , E_g e A_n tendem a diminuir com o aumento desses elementos, com tendência oposta para a B_{2g} . Tais resultados confirmam que a espectroscopia Raman é sensível às variações composicionais da cassiterita, indicando seu potencial como ferramenta rápida, não destrutiva e eficaz para a caracterização química do mineral, com aplicações promissoras na indústria mineral e na prospecção de elementos estratégicos.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de iniciação científica, aos meus orientadores Felipe E. A. Alves e Reiner Neumann por todo conhecimento transmitido, à equipe do SCT por todo o auxílio e ao CETEM pelo suporte durante todo o projeto.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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*, v. 130, n. 4, p. 198-208, 2021.

ANGADI, S.I. et al. A review of cassiterite beneficiation fundamentals and plant practices. *Minerals engineering*, v. 70, p. 178-200, 2015.

BENNETT, J.M. et al. Systematic trends in the substitution mechanisms of minor elements in cassiterite. *Australian journal of earth sciences*, v. 71, n. 8, p. 1098–1124, 2024.

IMA. Disponível em: <<https://rruff.info/ima/>>. Acesso em: 20 fev. 2025.

KATIYAR, R.S. et al. Dynamics of the rutile structure. III. Lattice dynamics, infrared and Raman spectra of SnO_2 . *Journal of physics*, v. 4, n. 15, p. 2421-2431, 1971.

MENEZES DA SILVA, V.H.R. et al. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS MINERAIS DO SUPERGRUPO DOPIROCLORO DE PEGMATITOS DA PROVÍNCIA PEGMATÍTICA DE SÃO JOÃO DEL REI, MINAS GERAIS. *Mineralis*, p. 5, 2018.

MÖLLER, P. et al. Substitution of tin in cassiterite by tantalum, niobium, tungsten, iron and manganese. *Geochimica et cosmochimica acta*, v. 52, n. 6, p. 1497-1503, 1988.

PINTO, P.C.S.S.; ALVES, F.E.A.; NEUMANN, R. Caracterização de cassiterita pela correlação entre os teores de Sn, Fe, Mn, Nb e Ta e espectroscopia Raman. , 2024. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/2889>>

RUCHENG, W. et al. Raman spectroscopy of Nb, Ta-rich cassiterite in Beauvoir and Montebbras Granites, France. *Chinese journal of geochemistry*, v. 12, n. 4, p. 353-360, 1993.

THOMAS, R. The CaCl_2 -to-rutile phase transition in SnO_2 from high to low pressure in nature. *Geology, Earth & Marine Sciences*, v. 6, n. 4, 2024.

WILLE, G.; LEROUGE, C.; SCHMIDT, U. A multimodal microcharacterisation of trace-element zonation and crystallographic orientation in natural cassiterite by combining cathodoluminescence, EBSD, EPMA and contribution of confocal Raman-in-SEM imaging. *Journal of microscopy*, v. 270, n. 3, p. 309-317, 2018.

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE VARIÁVEIS
OPERACIONAIS – VELOCIDADE DE RPM, pH E PORCENTAGEM DE
SÓLIDOS – NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO SULFETADO**

**STUDY OF THE INFLUENCE OF OPERATIONAL VARIABLES – RPM
SPEED, pH AND SOLIDS PERCENTAGE – ON THE FLOTATION
OF SULFIDE ORE**

Rahija Lopes Silva Gomes Garcia

Aluna de Graduação em Processos Químicos, 7º período, Instituto Federal de
Educação, Ciência, e Tecnologia do Rio de Janeiro
Período PIBITI/CETEM: agosto de 2024 a agosto de 2025
rahijalsgomes@gmail.com

Hudson Jean Bianquini Couto

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

Luiz Felipe Alves dos Santos

Co-orientador, Engenheiro de Minas, B.Sc.
lfsantos@cetem.gov.br

RESUMO

De modo geral, os minerais do grupo da platina (*Platinum Group Minerals* - PGM) são encontrados em baixas concentrações, geralmente associados a sulfetos, com a presença frequente de ouro e minerais de ganga, em especial os silicatos. Entre eles o talco se destaca, por ser naturalmente hidrofóbico, o que prejudica a concentração do PGM por flotação, tornando necessário conhecer os parâmetros ideais para a obtenção do concentrado desejado. Este trabalho avalia a influência das variáveis operacionais – velocidade de rotação por minuto do impelidor, pH e porcentagem de sólidos – sobre o desempenho metalúrgico da flotação de um minério sulfetado rico em talco, utilizando célula mecânica Denver modelo D12. Os ensaios foram realizados com amostra a P80 $\approx$ 28 μ m, teor de 2,8 g/t de 4E (Au, Pd, Pt, Rh) e cerca de 14% de talco. Os resultados indicaram que a rotação de 1050 rpm e pH 9,0 (alcalino) proporcionaram maiores teores e recuperações metalúrgicas e a 30% de sólidos observou-se o aumento no teor sem reduzir drasticamente a recuperação metalúrgica. O estudo reafirma que os parâmetros de agitação e pH alcalino favorecem a flotação seletiva em minérios PGM, e que a porcentagem de sólidos deve ser equilibrada para otimizar o processo.

Palavras-chave: Flotação, PGM, talco, pH, RPM, porcentagem de sólidos.

ABSTRACT

In general, the platinum group minerals (*Platinum Group Minerals* – PGM) are found in low concentrations, generally associated with sulfides, with the frequent presence of gold and gangue minerals, especially silicates. Among them, talc stands out due to its naturally hydrophobic nature, which hinders the concentration of PGM by flotation, making it necessary to determine the ideal parameters to obtain the desired concentrate. This work evaluates the influence of operational variables – impeller rotation speed per minute, pH, and solids percentage – on the metallurgical performance of the flotation of a talc-rich sulfide ore, using a Denver mechanical cell, model D12. The tests were conducted with a sample at P80 $\approx$ 28 μ m, grade of 2.8 g/t of 4E (Au, Pd, Pt, Rh), and about 14% talc. The results indicated that the rotation of 1050 rpm and pH 9.0 (alkaline) provided higher grades and metallurgical recoveries, and at 30% solids an increase in grade was observed without drastically reducing the metallurgical recovery. The study reaffirms that agitation parameters and alkaline pH favor selective flotation in PGM ores, and that the solids percentage must be balanced to optimize the process.

Keywords: Flotation, PGM, talc, pH, RPM, solids percentage.

1. INTRODUÇÃO

O grupo platina, PGM, inclui metais como platina (Pt), paládio (Pd), ródio (Rh), rutênio (Ru), irídio (Ir) e ósmio (Os). Os minerais portadores destes elementos possuem propriedades físico-químicas únicas exigentes, sendo encontrados em baixas concentrações, associados a ouro, sulfetos de níquel e cobre, e em alguns casos, com grandes quantidades de talco. Essa associação apresenta um grande desafio e exige rotas de beneficiamento seletivas para sua concentração. Além disso, o talco, por ser naturalmente hidrofóbico, flota de forma não seletiva, arrastando impurezas para o concentrado e interferindo nos teores de PGM (BAZAR et al., 2021).

A flotação é o método amplamente utilizado no processamento de minérios complexos e de granulometria fina, sendo predominante na concentração de PGM. No entanto, sua eficiência depende de variáveis operacionais, como a velocidade do impelidor (rotação por minuto – rpm), que é responsável pela dispersão de bolhas e influencia o contato partícula-bolha; pH, que determina a carga superficial dos minerais e a eficácia dos reagentes; e a porcentagem de sólidos, que indica a concentração da polpa e impacta no comportamento do fluxo, viscosidade da polpa e cinética de flotação. (YANG & ALDRICH, 2006; AZIZI et al., 2020; MCFADZEAN et al., 2023).

A aplicação da flotação em escala bancada é uma alternativa para a otimização do processo. Estudos indicam que a otimização dessas variáveis maximiza a recuperação de sulfetos como demonstrado por Holtse et al. (2023) em seu estudo de recuperação de platina em rejeito de cromita. Da mesma forma, Azizi et al. (2020) relata o aumento na recuperação minério de cobre sulfetado, ao otimizar pH e rpm. Entretanto, os efeitos da combinação de rpm, pH e % de sólidos em minérios PGM com alto teor de talco, ainda não foram totalmente. Desse modo, este estudo utiliza a flotação em escala bancada, a fim de compreender a influência de rpm, pH e porcentagem de sólidos de um minério de PGM rico em talco, contribuindo para o beneficiamento de minérios complexos.

2. OBJETIVO

Avaliar a influência das variáveis operacionais – velocidade de rotação por minuto, pH e porcentagem de sólidos – na flotação de minério de PGM, em termos de recuperação metalúrgica e teor de Au, Pd, Pt e Rh (4E) no concentrado final, por meio de flotação em célula mecânica em escala de bancada.

3. METODOLOGIA

3.1. Preparação da Amostra

A amostra Blend Fase I, preparada no CETEM a partir de materiais da Fase 01 do projeto, é constituída de furos de sonda, homogeneizada, britada, moída em moinho de barras, para atingir um P_{80} de aproximadamente 28 μm e quarteada em alíquotas de 1 kg. A amostra foi caracterizada através das análises mineralógicas, via DRX (Refinamento *Rietveld*), químicas, e físicas, por difração laser. Esta representa um minério sulfetado com teor médio de 2,8 g/t de platinóides (4E: Au, Pd, Pt, Rh), aproximadamente 14% de talco e densidade aparente de 1936,8 kg/m^3 .

3.2. Ensaios de Flotação

Os ensaios experimentais foram realizados através de flotação em bancada, em triplicata, utilizando a célula mecânica Denver, modelo D12, com inversor de frequência, controlador de rotação, cubas de 3L – usadas para as etapas de flotação *rougher flash*, *rougher* estagiada – e 1L – usada para a etapa de limpeza *cleaner flash* além de ar comprimido, com vazão de 3L/min, medida por rotâmetro da marca OMEL.

O sistema de flotação ocorreu inicialmente com uma etapa rápida de limpeza (*rougher flash*) – na qual o afundado seguiu para a *rougher* estagiada e o flotado para a etapa *cleaner flash*, obtendo como produto afundado o CF2 e flutuado CF1 – seguida por seis etapas *rougher* estagiada com duração de cinco minutos cada – obtendo como flutuado CF3 e afundado o rejeito final. A dosagem de reagentes foi mantida fixa, sendo a total do processo de 500 g/t de CMC, 40 g/t MIX (DTF e A3894), 125 g/t de PAX e 40 g/t de MIBC. Foram avaliadas as variáveis de velocidade de rotação (900, 1050 e 1200 RPM), pH (4,5; 7,5; 9,0 e 11,5) e porcentagem de sólidos (20%; 30% e 40%). As frações dos concentrados obtidas nos ensaios foram secadas, pesadas e enviadas para análise química para a quantificação dos teores de 4E para posteriormente serem utilizados nos cálculos dos balanços de teor e recuperação acumulada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da Amostra

A análise mineralógica da amostra cabeça apresentou pentlandita 0,2%, magnetita 4,1%, cromita 0,3%, hiperstênio 0,9%, calcita 0,4%, actinolita 19,0%, tremolita 26,8%, clinocloro 23,4%, chamosita 4,4%, lizardita 1T 6,4% e talco 14,2%. A análise química resultou em Au (8,9 ppm), Pd (124,0 ppm), Pt (14,9 ppm), Rh (0,9 ppm). A análise granulométrica da amostra indicou as distribuições com diâmetros médios D32, D20, D50 e D80 de 5,5 μm , 4,3 μm , 11,9 μm e 25,2 μm , respectivamente.

4.2. Ensaios de Flotação

As figuras abaixo são a representação gráfica dos teores e a recuperação metalúrgica dos 4E (Au, Pd, Pt e Rh) acumulada, em função das variáveis operacionais testadas: rotação por minuto (Fig.1a), pH (Fig.1b) e porcentagem de sólidos (Fig.1c).

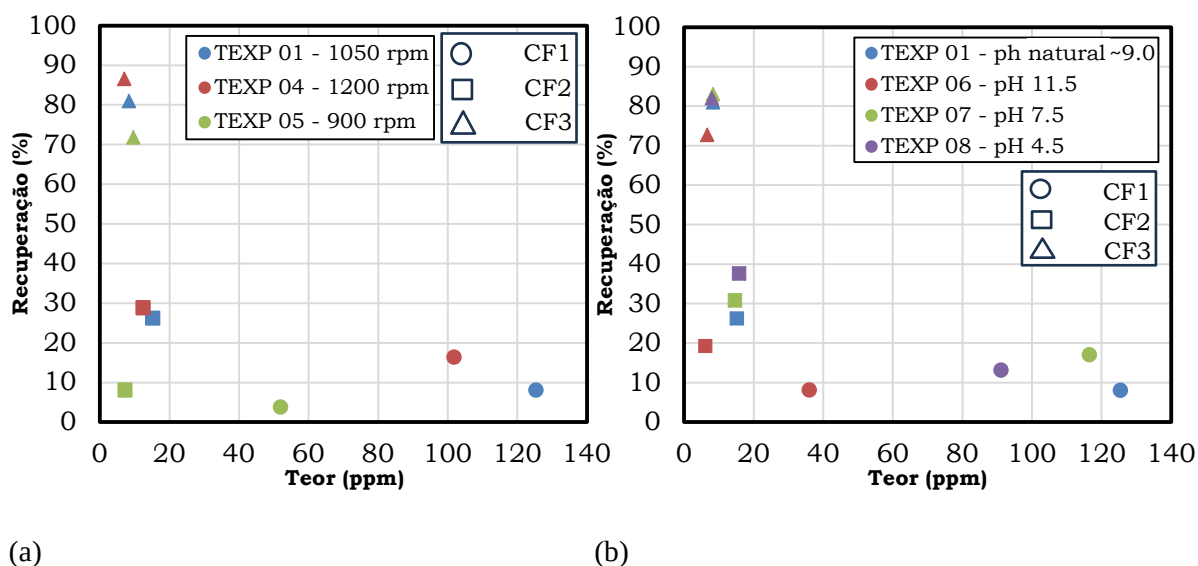


Figura 1a: Influência da velocidade de RPM no teor e na recuperação acumulada dos 4E no concentrado. **1b:** Avaliação do pH no teor e na recuperação acumulada dos 4E no concentrado.

De acordo com a Fig. 1(a), considerando a dosagem total do processo de 500 g/t de CMC, 40 g/t MIX (DTF e A3894), 125 g/t de PAX e 40 g/t de MIBC. Com as variáveis testadas RPM variando entre 900 – 1050, pH entre 4,5 – 11,5 (sendo o valor normal 9,0) e a porcentagem de sólidos com valores entre 20%-40%, a velocidade de 1050 rpm apresentou teor entre 8 ppm e 125 ppm com recuperação metalúrgica entre 8% e 81%. A 1200 rpm, foi obtido concentrado

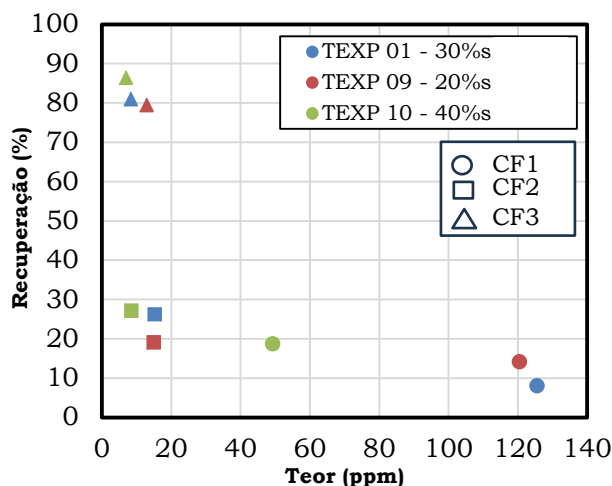
com teor variando de 7 ppm a 102 ppm e recuperação metalúrgica entre 16% e 87%. Enquanto, 900 rpm resultou em teor entre 7 ppm e 52 ppm com recuperação metalúrgica com valores entre 4% e 72%.

Esse comportamento é observado por Yang e Aldrich (2006), que apontam que rotações intermediárias, ou seja, não muito elevadas proporcionam maior contato partícula-bolha, em contrapartida rotações mais altas podem reduzir o teor devido ao arraste de ganga.

A Fig. 1(b) apresenta o gráfico da influência dos diferentes valores de pH na flotação. De forma geral, o desempenho da flotação em pH ácido resultou em menores teores de PGM no concentrado. O pH 11,5 resultou em teor variando entre 6 ppm e 36 ppm, e recuperação entre 8% e 73%. Para pH 4,5, os teores obtidos foram de 8 ppm a 91 ppm, com recuperação entre 13% e 82%. O pH neutro, 7,5, apresentou teores de 8 ppm a 117 ppm e recuperação entre 17% e 83%. Enquanto o pH alcalino, 9,0 (natural da polpa), apresentou o maior teor de PGM, com valores entre 8 ppm e 125 ppm, e recuperação de 8% a 81%.

Observa-se, então, que o fluxo de concentrado CF3, apresentou maiores valores de recuperação metalúrgica, porém menores teores. Já o CF2 obteve valores intermediários de teor e recuperação metalúrgica. Enquanto, o CF1 concentrou os maiores teores em relação às demais frações.

Portanto, o desempenho da flotação condiz com a literatura, que indica que minérios sulfetados são favorecidos em condições alcalinas com pH entre 9 e 12, favorecendo os xantatos e outros coletores (Bulatovic, 2007).



(c)

Figura 1c: Efeito da porcentagem de sólidos no teor e na recuperação acumulada dos 4E no concentrado.

De acordo com a Fig. 1c, a condição com 40% de sólidos obteve teores variando entre 7 ppm e 49 ppm, com recuperação metalúrgica entre 19% e 87%. A 30% de sólidos, os teores foram de 8 ppm a 125 ppm, e recuperação entre 8% a 81%. Para 20%, os resultados de teor foram entre 13 ppm a 120 ppm, com recuperação entre 14% a 80%.

Observa-se que o aumento na porcentagem de sólidos resultou em maiores índices de recuperação metalúrgica, embora tenha ocasionado a redução dos teores no concentrado, conforme apresentado por Mberi et al. (2018) na literatura. Complementando essa análise, Hlotse et al. (2023) destacam que a concentração de 30% de sólidos da polpa oferece a maximização do teor em flotação de PGMs, sem reduzir excessivamente a recuperação metalúrgica.

Em relação à tendência de aumento da recuperação com a elevação da porcentagem de sólidos, o estudo de McFadzean et al. (2023) indica que, embora esse comportamento ocorra, a maximização da porcentagem de sólidos pode estar associada à queda dos teores, especialmente para minérios sulfetados contendo PGM.

5. CONCLUSÕES

Observou-se que o efeito das variáveis operacionais da flotação de minério sulfetado de PGM com alto teor de talco indicou que a combinação de rotação por minuto intermediária, pH alcalino da polpa e concentração de sólidos adequada proporciona eficiência nos desempenhos metalúrgicos de teor e recuperação metalúrgica. As condições de 1050 rpm e pH 9,0, favoreceram a interação bolha-partícula, resultando em maiores teores e recuperações acumuladas de 4E. E a polpa a 30% de sólidos apresentou o melhor equilíbrio em termos de teor e recuperação metalúrgica. Os resultados obtidos confirmam a importância da otimização simultânea dos parâmetros de agitação, pH e porcentagem de sólidos potencializam o desempenho do processo de flotação dos minérios PGM. O comportamento identificado está de acordo com a literatura, que destaca a relevância das variáveis hidrodinâmicas e físico-químicas, em processos complexos que envolvem minerais hidrofóbicos. Em estudos futuros pretende-se avaliar dosagem de reagentes e circuito de flotação.

6. AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha gratidão aos meus orientadores Hudson Couto, Elves Matiolo e Felipe Alves ao CETEM pela infraestrutura e ao CNPq pela bolsa de iniciação tecnológica concedida.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AZIZI, A. et al. Parametric optimization in rougher flotation performance of a sulfidized mixed copper ore. *Minerals*, [s. l.], v. 10, n. 8, p. 660, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/min10080660>.
- BAZAR, J.A. et al. Talc flotation-An overview. *Minerals*, [s. l.], v. 11, n. 7, p. 662, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/min11070662>.
- BULATOVIC, S.M. Adsorption mechanism of flotation collectors. In: BULATOVIC, S. M. *Handbook of flotation reagents*. Amsterdam: Elsevier, 2007. cap. 7, p. 125-132. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-044453029-5.50016-2>.
- HLOTSE, D. et al. Optimization of flotation conditions in the beneficiation of PGMs tailings. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, [s. l.], v. 59, n. 6, art. 176859, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.37190/ppmp/176859>.
- MCFADZEAN, B. et al. Analysis of dispersant efficacy in overcoming challenges posed by alteration minerals in flotation. *Minerals Engineering*, [s. l.], v. 195, p. 108024, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108024>.
- NDLOVU, B. et al. A preliminary rheological classification of phyllosilicate group minerals. *Minerals Engineering*, [s. l.], v. 55, p. 190-200, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.018>.
- YANG, X.; ALDRICH, C. Effects of impeller speed and aeration rate on flotation performance of sulphide ore. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, [s. l.], v. 16, n. 1, p. 185-190, 2006. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(06\)60034-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(06)60034-6).

MINERALOGIA AUTOMATIZADA APLICADA A CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE MINÉRIO MANGANESÍFERO OXIDADO: GONDITO DO CINTURÃO MINEIRO

AUTOMATED MINERALOGY APPLIED ON CHARACTERIZATION OF MANGANESIFEROUS OXIDED ORE: GONDITES FROM THE MINEIRO BELT

Ruan Pereira de Moraes Figueiredo

Aluno de Graduação do curso de Geologia 7º período, UFRJ

Período PIBIC: setembro de 2024 a agosto de 2025

ruanpereira.m.f@gmail.com

Reiner Neumann

Orientador, geólogo, D.Sc.

rneumann@cetem.gov.br

Matheus Lamas Machado

Coorientador, geólogo, M.Sc.

mattlamachado@gmail.com

Ciro Alexandre Ávila

Coorientador, geólogo, D.Sc.

avila@mn.ufrj.br

RESUMO

Os depósitos supergênicos de Mn, caracterizados pelo seu alto teor, geram minério de grande valia para as indústrias química e metalúrgica, além de representarem um importante produto de exportação nacional. Este estudo visa realizar uma análise detalhada da mineralogia de lateritas de gonditos do Cinturão Mineiro. A metodologia incluiu: análise química por FRX, quantificação por DRX, análise petrográfica por MEV-EDS e classificação por mineralogia automatizada. O material é composto, principalmente, por óxidos e hidróxidos de Mn com estrutura octaédrica e elevada pureza com uma assembléia mineralógica composta, principalmente, de todorokita, criptomelana, pirolusita, litioforita e traços. A classificação por DRX e mineralogia automatizada apresentou resultados complementares. Entretanto, devido à divergência entre a composição mineralógica teórica e a real, a conciliação entre a análise química e os resultados de DRX e mineralogia automatizada mostrou variações sutis. O minério foi classificado como sendo de alto teor possuindo elevada razão Mn/Fe e teores baixos de contaminantes como Fe, Si, Al e P.

Palavras chave: Tectomanganatos, mineralogia automatizada, minério de manganês.

ABSTRACT

Supergene manganese (Mn) deposits, known for their high-grade ore, are highly valuable for the chemical and metallurgical industries, as well as being a significant export commodity for Brazil. This study aims to conduct a detailed mineralogical analysis of laterites derived from gondites in the *Cinturão Mineiro*. The methodology included: chemical analysis by X-ray fluorescence (XRF), quantitative mineralogy by X-ray diffraction (XRD), petrographic analysis using scanning electron microscopy with energy-dispersive spectroscopy (SEM-EDS), and automated mineralogy. The material consists primarily of octahedral-structured Mn oxides and hydroxides with high purity, exhibiting a mineral assemblage dominated by todorokite, cryptomelane, pyrolusite, lithiophorite, and trace minerals. The classification by XRD and automated mineralogy showed consistent and complementary results. However, due to discrepancies between theoretical and actual mineralogical composition, subtle variations were observed when reconciling chemical analysis (XRF) with XRD and automated mineralogy results. The ore was classified as high-grade, displaying a high Mn/Fe ratio and low levels of contaminants such as Fe, Si, Al, and P.

Keywords: Tectomanganates, automated mineralogy; manganese ore.

1. INTRODUÇÃO

O manganês sempre foi um importante *commodity* da produção mineral e economia brasileira, tanto pela sua exportação quanto pela produção de ferro-ligas. Contudo, os depósitos de enriquecimento supergênico, compostos principalmente por óxidos e que possuem alto teor de manganês (Mn), estão se tornando escassos, com menor teor e aumento da complexidade mineral (SINGH; CHAKRABORTY; TRIPATHY, 2019). Diante desse cenário, a caracterização tecnológica das rochas desses depósitos é fundamental para fornecer informações mineralógicas, que podem ser utilizadas para otimização de processos, oferecendo uma melhora significativa no teor e na qualidade do produto gerado. A rocha que será objeto desse estudo é a laterita de um gondito, uma rocha sedimentar química metamorfizada de manganês com uma textura bandada de spessartina e quartzo.

Um dos possíveis produtos do intemperismo de depósitos de gonditos são rochas com elevado teor de Mn compostos por óxidos e hidróxidos caracterizados como filomanganatos (como litioforita, birnessita e calcofanita) que possuem estrutura em folha e tectomanganatos (principalmente criptomelana, hollandita, todorokita e pirolusita) que possuem composição amplamente variável, devido aos múltiplos estados de oxidação do Mn e a existência de vacâncias centrais na estrutura conhecidas como *tunnels* formadas por Mn em coordenação octaédrica. Ambos os tipos de estruturas, constituídas, principalmente, de MnO_6 . O processamento desse tipo de minério visa explorar as diferentes propriedades do material recém extraído da lavra, a fim de concentrar o produto de interesse econômico. Os minérios oxidados são mais utilizados comercialmente devido ao seu alto teor e podem ser utilizados diretamente na indústria química e metalúrgica sendo a razão Mn/Fe e a razão P/Mn os parâmetros mais importantes para avaliar esse tipo de minério.

Para caracterização detalhada, foi realizada uma metodologia de interpretação de dados gerados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), fluorescência de raios-X (FRX) e mineralogia automatizada. Esta última é um método capaz de mapear os minerais carreadores de elementos de interesse ao processamento a partir da aquisição de grandes volumes de dados mineralógicos em MEV, que aumentam a representatividade da informação gerada, e permite mapear fases minerais menores e variação composicional. Essa aquisição e classificação dos dados gerados é realizada de maneira automatizada por meio de uma rotina de análises proposta pelo operador, que conta com ferramentas de processamento de imagens e análise EDS.

2. OBJETIVO

Avaliar a eficácia das técnicas de mineralogia automatizada, DRX e FRX na caracterização de rochas manganíferas, visando a identificação mineralógica, quantificação das fases presentes, compreensão das limitações e potencialidades dessas técnicas com foco na aplicabilidade econômica do minério.

3. METODOLOGIA

Aproximadamente 15 kg de amostra foram coletados de uma bancada da mina da mineradora Monte Azul, localizada no município Conceição da Barra de Minas nas coordenadas UTM 23K 0551175/7669277 e nomeada C13O. A amostra foi moída em um britador de mandíbula e quarteada em pilha longitudinal onde ~2 kg de amostra foi coletada para continuar a preparação. Posteriormente, a granulometria do material foi reduzida em um moinho planetário a 100% passante a 500 μm , e ~200 g foram coletadas como amostra cabeça (HS) e o restante passou por uma classificação granulométrica a úmido em 10 peneiras entre 500 e 20 μm . Em quarteador rotativo de bancada foram separados aproximadamente 10 g de cada fração para análise química, 3 g para DRX e 5 g para confecção de seções polidas.

Todas as alíquotas para DRX das amostras passaram por moinho micronizador a úmido (McCrone) para quantificação por DRX. O DRX foi realizado em um difratômetro Bruker D8 Advance Eco com tubo selado de $\text{CuK}\alpha$, 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 Diffrac Topas 5.0.

As amostras foram embutidas em resina epoxi produzindo seções polidas que foram recobertas por carbono e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura ZEISS Sigma 300 acoplado a dois detectores de EDS Bruker XFlash 6160, com janela de 60 μm . O sistema foi operado a 20 kV, com distância de trabalho de 8 mm e 0.015 s de tempo de acumulação de EDS com concentração normalizada. A análise de mineralogia automatizada foi realizada no software Mineralogic Mining a partir de uma varredura de EDS utilizando o método Spot Centroid (GRAHAM; BROUGH; CROPP, 2015). O processamento das imagens BSE passou por segmentação, incluindo o seguinte processamento de imagem: Filtro median; segmentação em quatro thresholds; Erode+Reconstruction; Filtro subtract.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a aquisição os resultados passaram por uma análise exploratória dos dados buscando conciliar os níveis de cinza observados na imagem BSE, a composição obtida no EDS, a assembleia mineralógica observada no DRX e a composição teórica dos minerais.

Os difratogramas gerados pela difração apresentam baixa razão sinal/ruído devido à fluorescência produzida pela interação do Mn com a energia do raio X gerado pelo tubo de Cu e pela baixa cristalinidade dos minerais de Mn. A quantificação de todas as fases manganíferas é impactada, pois parte da energia que deveria ser difratada está sendo transformada em fluorescência, diminuindo a contagem dos picos de Mn. Além disso, a identificação de picos menores fica comprometida devido a similaridade com o ruído (Figura 1). Contudo, o reconhecimento das fases majoritárias não foi impactado e a assembleia mineralógica identificada e quantificada por DRX foi, para todas as frações, principalmente, ~65.3% de todorokita, ~19.8% de criptomelana, ~7.6% de quartzo, ~3.7% de spessartina, ~2% de hollandita e ~1.5% de litioforita.

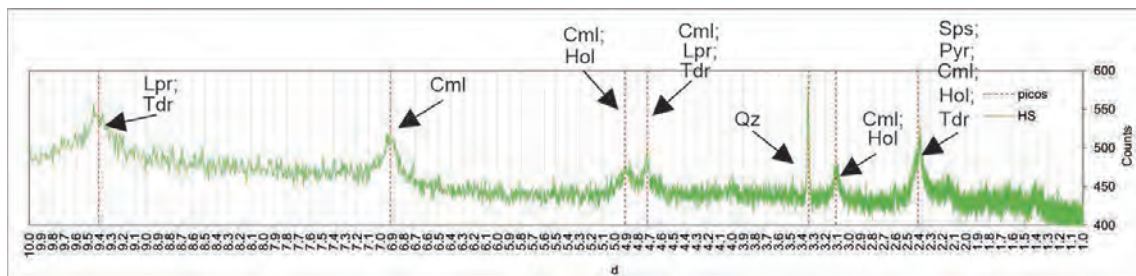


Figura 1: Difratograma de raios-X da amostra cabeça (HS) da amostra C13O. Eixo X representa o espaçamento interplanar (d) em Ångströms e o eixo Y representa a intensidade de contagens (cont.). Os minerais identificados são: litioforita (Lpr), criptomelana (Cml), todorokita (Tdr), quartzo (Qz), hollandita (Hol), zircão (Zrn), spessartina (Sps) e pirolusita (Pyr).

A classificação da Mineralogia Automatizada, foi obtida selecionando intervalos de elementos em porcentagem de massa com base na química teórica dos minerais identificados por DRX com margem mais ampla para classificar, também, variações composicionais resultantes de soluções sólidas e substituições na estrutura, identificadas pela análise de dados. A assembleia mineralógica identificada foi em média para todas as frações ~67.3% de todorokita, ~16.0% de criptomelana, ~5.4% de pirolusita, 5.2% de litioforita e 5% de traços e soluções sólida (Figura 2). Definir o intervalo composicional da todorokita é um desafio, pois por se tratar de um tectomanganato de estrutura complexa e composição amplamente variável com os túneis de sua estrutura comportando íons como Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , K^+ , Ba^{2+} e H_2O em quantidades variáveis.

Não foi possível determinar um limite composicional claro entre todorokita e os outros óxidos/hidróxidos de Mn, sendo necessário repetidas avaliações para definir sua composição com certa precisão e conciliação com a quantificação por difração.

Além da todorokita, a criptomelana e a hollandita também são tectomanganatos que apresentam entre si a capacidade de carrear variações significativas de água o que torna os níveis de cinza um parâmetro pouco confiável para esse tipo de rocha, visto que minerais mais hidratados possuem tons de cinza escuro e minerais menos hidratados possuem tons de cinza mais claro em imagem BSE.

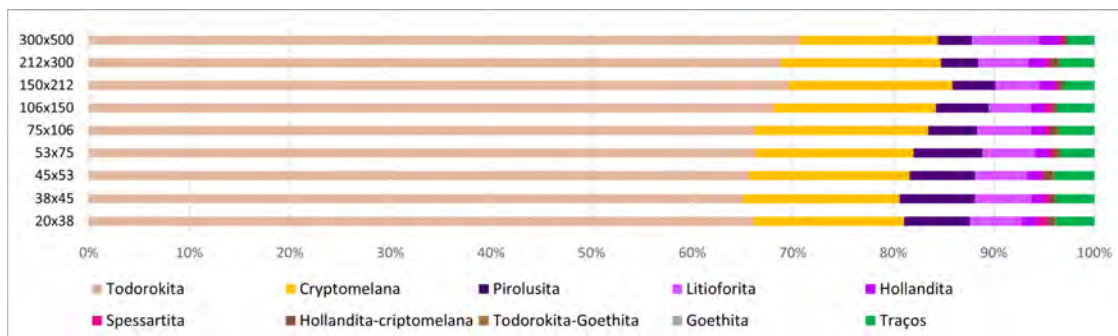


Figura 2: Mineralogia modal quantificada por mineralogia automatizada no software *ZEISS mineralogic*.

A comparação dos resultados entre ambas quantificações demonstrou serem similares, exceto para o Mn que apresentou teor maior por mineralogia automatizada (coeficiente de variação de 6.4%) e o Si que foi encontrado em teores maiores no DRX (coeficiente de variação de 94%) (Figura 3). Essa diferença pode ser explicada pelo favorecimento de fases mais cristalinas (quartzo) na difração e minerais maiores, e a subquantificação do Mn e minerais menores que ficaram abaixo do elevado limite de detecção pela difração ruidosa.

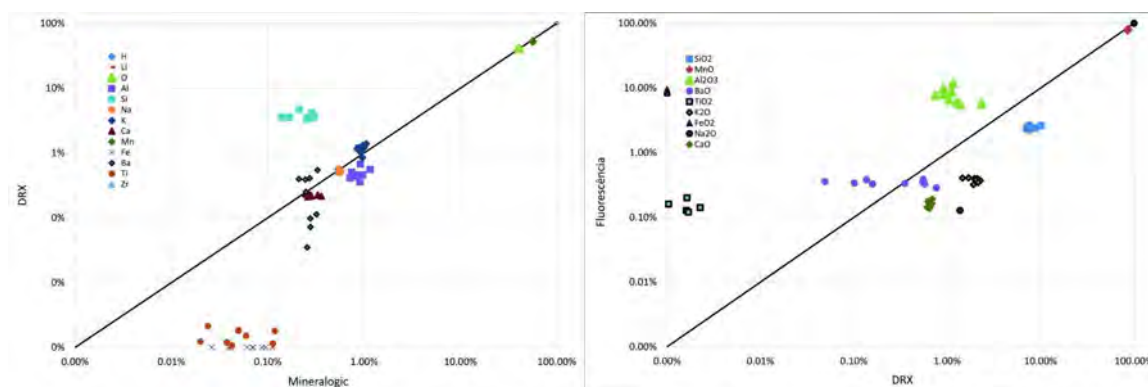


Figura 3: Gráficos em escala logarítmica comparando os resultados. À esquerda, a comparação entre a elementos por DRX e a mineralogia automatizada; à direita, a conciliação entre óxidos por DRX e a fluorescência.

A conciliação entre os resultados de DRX e FRX, apesar de apresentar pouca diferença, não foi boa para muitos dos óxidos medidos. Além da difração reduzida pela fluorescência, a composição variável e sua diferença em relação à composição teórica dos minerais presentes, usada para calcular a composição química, produzem essa diferença entre as técnicas de análise.

O minério apresenta um teor de Mn de 49,29%, sendo classificado como alto teor (MARANHÃO, 1985). Mineralogicamente é constituído em média por 74,69% de minerais do grupo dos hidróxidos, 24,06% de minerais do grupo dos óxidos e 1.25% de minerais do grupo dos silicatos (Tabela 1). Trata-se, portanto, de um minério oxidado, característico de ambientes

supergênicos, mas que passou por intenso processo de hidratação. Além disso, apresenta razão Mn/Fe igual a 7.18 e razão P/Mn igual a 0.0006 sendo um minério de alto valor para a indústria. A todorokita é o principal mineral carreador de Mn na amostra, concentrando ~55% do Mn total. Contudo, ela também carrega quantidades significativas das impurezas da amostra sendo 60% do Fe, 45% do Al, 31% do K, 8% do Si e 1% do Ba. Além dela, a criptomelana, a pirolusita e a litioforita carregam quantidades significativas de Mn (>5%).

Tabela 1: Tabela apresenta a composição elementar geral da amostra, com destaque para os principais elementos de interesse, a razão Mn/Fe e a proporção dos diferentes grupos químicos minerais identificados.

Elementos	Mn	Fe	Al	K	Si	Ba	Ca	Ni	As	S	P	Outros	Mn/Fe	Óxidos	Hidróxidos	Silicatos
% em massa	49,29	6,87	2,55	0,76	0,62	0,48	0,25	0,2	0,14	0,13	0,03	0,49	7,18	24,06%	74,69%	1,25%

Em geral, não há concentrações significativas de impurezas em faixas granulométricas específicas, isso ocorre pois a todorokita, que está amplamente distribuída em todas as frações, apesar de ser o principal mineral carreador de Mn, também carrega impurezas importantes ao processamento como Fe, K e Al.

5. CONCLUSÕES

A técnica de DRX, apesar de ser pouco eficiente para caracterizar rochas manganíferas quando utilizada só, fornece um conhecimento preliminar sobre o material, suficiente para auxiliar a aplicações de outras técnicas. No entanto, a utilização da química teórica dos minerais identificados por difração para definir os limites composicionais da classificação por mineralogia automatizada em rochas alteradas se mostrou, também, pouco aplicável devido à alta variação composicional dos tectomanganatos. A análise de dados foi essencial para o refinamento dos resultados de mineralogia automatizada.

O material é um agregado de oxi-hidróxidos de Mn, predominantemente composto por todorokita e criptomelana, com variações composicionais. Como minério, o material é classificado como sendo de alto teor e devido ao baixo teor de impurezas possui diversas aplicações para a indústria do aço e química.

A pureza com relação à mineralogia, tamanho dos cristais e textura complexa faz com que as principais fases minerais estejam distribuídas em todas as frações em teores similares. A variação da água estrutural presente na estrutura dos tectomanganatos faz com que o nível de cinza seja um parâmetro pouco confiável para segregação das fases nas imagens de BSE. A rotina de trabalho conciliando dados de FRX, mineralogia automatizada e DRX se mostrou eficiente para quantificar e descrever rochas manganíferas. Destacando a mineralogia automatizada em superar as limitações analíticas que rochas desta natureza oferecem a quantificação por difração, além da detecção de minerais em teores menores e descrever a variação composicional dos minerais de minério.

6. AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, agradeço pelo apoio ao longo de toda a pesquisa. Sou grato também ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e ao CETEM e seus colaboradores pelo suporte e infraestrutura analítica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GRAHAM, S. D; BROUGH, C; CROPP, A. An Introduction to ZEISS Mineralogic Mining and the correlation of light microscopy with automated mineralogy: a case study using BMS and PGM analysis of samples from a PGE-bearing. , jun. 2015, p. 11. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/277669986>>.

MARANHAO, R.J.L. Introdução à pesquisa mineral. Banco do Nordeste do Brasil SA Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste-ETENE, 1985.

SINGH, V.; CHAKRABORTY, T.; TRIPATHY, S.K. A Review of Low Grade Manganese Ore Upgradation Processes. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, v. 41, n. 6, p. 417-438, 1 nov. 2019.

OBTENÇÃO DE GEOPOLÍMEROS A PARTIR DE RESÍDUOS DE ROCHAS ORNAMENTAIS PARA SUBSTITUTO DO CIMENTO PORTLAND

OBTAINING GEOPOLYMERS FROM ORNAMENTAL STONE WASTE AS A SUBSTITUTE FOR PORTLAND CEMENT

Ryan de Jesus Ferreira

Aluno de Graduação da Engenharia de Minas 7º período
Instituto Federal do Espírito Santo - IFES
Período PIBITI/CETEM: setembro de 2024 a agosto de 2025
ryan-ferreira@outlook.com.br

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

Kayrone Marvila de Almeida

Coorientador, Engenheiro de Minas, M.Sc.
kmalmeida@cetem.gov.br

RESUMO

A crescente demanda por recursos minerais e materiais de construção tem intensificado os impactos ambientais causados pela mineração e pela indústria cimenteira, destacando-se a geração de grandes volumes de resíduos sólidos e as elevadas emissões de CO₂. Diante desse cenário, este trabalho teve como objetivo avaliar a viabilidade da produção de geopolímeros a partir da combinação de metacaulim e resíduo de granito, com foco na valorização de resíduos minerais e no desenvolvimento de materiais cimentícios sustentáveis. Os precursores foram ativados com solução alcalina composta por hidróxido de potássio e silicato de sódio, mantendo-se uma razão sólido/líquido de 2,05 g/mL. Foram moldados corpos de prova com proporções iguais de massa e de volume entre os precursores, submetidos à cura ambiente e térmica. O resíduo de rocha ornamental foi caracterizado por fluorescência de raios-X (FRX), permitindo a análise da razão molar Si/Al e da estrutura física das matrizes formadas e os geopolímeros produzidos por densidade, absorção de água e porosidade. Os resultados obtidos indicaram relações molares compatíveis com a formação de estruturas geopoliméricas do tipo polissialato-siloxo (M-PSS), sugerindo potencial para o desenvolvimento de materiais alternativos ao cimento Portland. O estudo reforça a viabilidade técnica da utilização de resíduos como insumos na produção de materiais sustentáveis, promovendo a sustentabilidade e os princípios da economia circular.

Palavras-chave: Geopolimerização, precursor, aluminossilicato, ativação alcalina.

ABSTRACT

The growing demand for mineral resources and construction materials has intensified the environmental impacts of mining and the cement industry, particularly the generation of large volumes of solid waste and high CO₂ emissions. Given this scenario, this study aimed to evaluate the feasibility of producing geopolymers from a combination of metakaolin and granite waste, focusing on the valorization of mineral wastes and the development of sustainable cementitious materials. The precursors were activated with an alkaline solution composed of potassium hydroxide and sodium silicate, maintaining a solid/liquid ratio of 2.05 g/mL. Test specimens with equal mass and volume ratios between the precursors were molded and

subjected to ambient and thermal curing. The ornamental stone waste was characterized by X-ray fluorescence (XRF), allowing analysis of the Si/Al molar ratio and the physical structure of the matrices formed. The geopolymers produced were analyzed by density, water absorption, and porosity. The results indicated molar ratios compatible with the formation of polysialate-siloxo (M-PSS) geopolymer structures, suggesting potential for the development of alternative materials to Portland cement. The study reinforces the technical feasibility of using waste as inputs in the production of sustainable materials, promoting sustainability and the principles of the circular economy.

Keywords: Geopolymerization, precursor, aluminosilicate, alkaline activation.

1. INTRODUÇÃO

A exploração mineral, apesar de essencial para o desenvolvimento econômico e industrial, é uma das atividades humanas que promove impacto no meio ambiente. Entre os principais efeitos estão a destruição da cobertura vegetal, o deslocamento da fauna local e a alteração do relevo natural. Além disso, a mineração gera um grande volume de detritos, que são classificados de acordo com a etapa em que são gerados.

Ainda segundo o Roadmap Tecnológico do Cimento (2019), a indústria cimenteira é responsável, globalmente, por cerca de 7% de todas as emissões de gás carbônico geradas pelas atividades humanas. No contexto nacional, em 2014, a emissão específica do setor foi de aproximadamente 0,56 tonelada de CO₂ por tonelada de cimento produzido.

Nesse contexto, os geopolímeros surgem como uma solução promissora. Segundo Davidovits (2002), os geopolímeros são polímeros inorgânicos resultantes da reação entre precursores ricos em sílica e alumina com soluções alcalinas, formando uma rede tridimensional de aluminossilicatos. Essa estrutura proporciona alta resistência mecânica, durabilidade e estabilidade térmica, além de reduzir significativamente a emissão de CO₂ quando comparada ao cimento Portland. A formulação adequada de um geopolímero depende da razão entre sílica e alumina, da solubilidade dos precursores e da ativação alcalina. Quando materiais com baixa reatividade, como alguns resíduos silicatados, são utilizados, é necessário submetê-los à moagem fina para ampliar a área superficial e favorecer a reação de geopolimerização.

A utilização de geopolímeros representa, portanto, uma estratégia eficiente para reduzir os impactos ambientais da mineração e da indústria de cimento. Além de minimizar os custos com a destinação de resíduos e a extração de novas matérias-primas, a tecnologia pode ampliar a competitividade do setor produtivo. O avanço tecnológico nesse campo também impulsiona a criação de novas aplicações, especialmente na construção civil, fomentando uma economia mais circular, resiliente e sustentável (VIDAL; GONÇALVES; PEREIRA, 2014; SILLANPÄÄ; NCIBI, 2019).

2. OBJETIVO

O objetivo com este trabalho foi avaliar a viabilidade da produção de geopolímeros a partir da combinação de metacaulim e resíduo de granito, com foco na valorização de resíduos minerais e no desenvolvimento de materiais cimentícios sustentáveis.

3. METODOLOGIA

Os precursores utilizados na formulação do geopolímero foram o metacaulim e o resíduo de granito. O resíduo de granito foi coletado como resíduo da indústria de beneficiamento de rochas ornamentais em Cachoeiro de Itapemirim-ES.

Após a coleta, o material foi submetido a caracterização química, por meio de fluorescência de raios-X (FRX). A análise foi realizada com o objetivo de determinar a composição química dos materiais utilizados e avaliar a relação molar entre sílica (Si) e alumina (Al) na matriz do geopolímero. A caracterização foi conduzida utilizando um espectrômetro de FRX modelo

Bruker S2 Ranger, operando em modo semiquantitativo (standardless) com o software Spectra EDX. As amostras foram preparadas em pastilhas com 40 mm de diâmetro, utilizando 8 g da amostra seca a 105 °C e 2 g de ácido bórico (H_3BO_3) como aglomerante, prensadas a 20 toneladas por 15 minutos. A perda por calcinação (PPC) foi determinada mantendo-se as amostras a 1000 °C por 2 horas em forno mufla.

Davidovits (2002), afirma que a proporção entre o silício e o alumínio determina o tipo de estrutura tridimensional dos aluminossilicatos e, conseqüente, suas características e aplicação. Por se tratar de um material predominantemente cristalino e pouco reativo, o granito foi submetido a um processo de moagem em moinho de pratos e posterior peneiramento em malha de 200 mesh, de forma a garantir que suas partículas apresentassem diâmetro inferior a 75 μm , aumentando a área superficial específica e favorecendo a reação de geopolimerização. Essa abordagem segue recomendações da literatura quanto à redução da granulometria de materiais silicatados com baixa atividade pozolânica.

A ativação alcalina foi realizada com uma solução composta por hidróxido de potássio (KOH) a 8 mol/L e silicato de sódio (Na_2SiO_3), sendo o silicato de sódio adicionado em proporção equivalente a 8% da massa total da formulação. A solução alcalina foi preparada previamente mediante dissolução do KOH em água destilada, seguida do resfriamento da solução a temperatura ambiente e adição do silicato de sódio sob agitação contínua, assegurando a homogeneização completa antes da incorporação aos precursores sólidos.

A razão sólido/líquido (S/L) foi mantida em 2,05 g/mL, conforme metodologia proposta por Zaharaki & Komnitsas (2009), considerando como “líquido” a soma da solução de KOH e do silicato de sódio. Foram moldados corpos de prova geopoliméricos com duas proporções distintas entre os precursores (metacaulim e granito): massas iguais (MM) e volumes iguais (VV). Após moldagem, os corpos de prova permaneceram em cura a temperatura ambiente por 7 dias. Decorrido esse período inicial, os corpos de prova foram submetidos à cura térmica em estufa a 40 °C durante 24 horas, visando intensificar a condensação da matriz geopolimérica e acelerar o desenvolvimento das propriedades mecânicas.

Após o período de cura, os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de absorção de água, conforme a norma NBR 9778:2009

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Composição Química

As composições químicas do resíduo de granito preto Santa Angélica e do metacaulim são apresentadas, respectivamente, nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1: Composição química do granito preto Santa Angélica (% em massa).

Óxidos	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	SO ₃	MnO	PPC	Outros
%	41,3	17,3	15	8,98	6,53	5,36	3,05	0,84	0,62	0,26	0,25	0,518

Tabela 2: Composição química do metacaulim (% em massa).

Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Álcalis Totais	MgO	SO ₃	P.F.
%	53,0	39,75	< 5,0	< 0,5	< 1,5	< 0,1	< 0,1	< 4,0

Com base na composição química do resíduo de granito, que apresenta 41,3% de SiO₂ e 15,0% de Al₂O₃, foi realizado o cálculo da relação molar entre silício e alumínio. Considerando as massas molares de 60,1 g/mol para o SiO₂ e 102 g/mol para o Al₂O₃, obtêm-se aproximadamente 0,6871 mol de SiO₂ e 0,2941 mol de Al (considerando dois átomos de alumínio por molécula de Al₂O₃). A razão molar entre Si e Al, portanto, é de aproximadamente

2,34. Para o metacaulim (Tabela 2), com base na proporção de 53,0% de SiO₂ e 39,75% de Al₂O₃, essa razão é aproximadamente 1,13.

Foram preparados corpos de prova formulados com diferentes proporções entre os precursores, o que resultou em distintas relações molares Si/Al. No primeiro, utilizaram-se massas iguais de metacaulim e granito (25 g cada), resultando em uma relação molar Si/Al de aproximadamente 1,65. No segundo, adotou-se o critério de volumes iguais, o que exigiu 33,6 g de granito e 16,4 g de metacaulim, elevando a relação molar Si/Al para cerca de 1,94. A variação na proporção dos precursores — massa x volume — foi o fator determinante para a diferença observada na relação de sílica e alumínio entre os corpos de prova.

Essas razões estão dentro da faixa considerada ideal por Davidovits (2002), ambas as formulações apresentaram relações molares Si/Al entre 1 e 2, o que está de acordo com a faixa adequada para a formação de geopolímeros do tipo Polissialato-siloxo (M-PSS) que apresenta maior resistência química, estabilidade térmica e durabilidade, conforme descrito na literatura.

4.2 Ensaios de Densidade, Porosidade e Absorção de Água

A Tabela 3 apresenta os índices físicos dos geopolímeros produzidos, enquanto a Tabela 4 apresenta os dados médios do cimento Portland conforme Mehta & Monteiro (2008).

Tabela 3: Índices físicos do geopolímero produzido.

Corpo de Prova	Densidade aparente (kg/m ³)	Porosidade aparente (%)	Absorção de água (%)
MM	1507	24,80	16,46
VV	1561	17,23	11,04

Tabela 4: Dados médios de pasta de cimento Portland hidratada (sem agregados).

Propriedade	Valor médio típico
Densidade aparente	1800 – 2100 kg/m ³
Porosidade	~25 %
Absorção de água	15 % a 25 %, dependendo do grau de hidratação

Fonte: (Mehta; Monteiro, 2008 apud Quarcioni et al., 2009).

Os corpos de prova geopoliméricos apresentaram densidade aparente inferior à da pasta de cimento Portland, cujo intervalo típico é de 1800–2100 kg/m³. Foram obtidos valores de 1507 kg/m³ para a formulação com massas iguais (MM) e 1561 kg/m³ para a com volumes iguais (VV), indicando maior volume de vazios ou menor grau de compactação. Essa diferença pode estar associada à baixa reatividade do resíduo de granito e à ausência de processos de adensamento durante a moldagem.

A porosidade aparente da formulação MM (24,80%) mostrou-se semelhante à das pastas de cimento convencionais (~25%). Por outro lado, a formulação VV apresentou porosidade menor (17,23%) e menor absorção de água (11,04% contra 16,46%), o que sugere melhor empacotamento das partículas e formação de uma matriz mais densa e coesa.

Embora ambas as formulações estejam dentro da faixa típica de absorção de água para pastas cimentícias (15% - 25%), os resultados indicam uma geopolimerização parcial. Ainda assim, a formulação VV demonstrou desempenho físico superior, mesmo com menor teor de metacaulim. Isso evidencia que a proporção entre os precursores exerce influência significativa sobre a estrutura e densidade da matriz, tornando a formulação baseada em volumes iguais mais promissora para aplicações futuras.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos confirmam a viabilidade do uso de resíduos de rochas ornamentais, como o granito preto Santa Angélica, na formulação de geopolímeros. As diferentes proporções entre metacaulim e granito proporcionaram relações molares Si/Al dentro da faixa ideal para a formação de estruturas polissialato-siloxo (M-PSS), que favorecem o desempenho físico-químico do material. A análise por fluorescência de raios-X validou a adequação das formulações quanto à razão entre sílica e alumínio, indicando condições propícias à geopolimerização eficaz.

Os ensaios de porosidade, absorção de água e densidade forneceram subsídios importantes para a compreensão da estrutura física das amostras e para o direcionamento de futuras etapas de caracterização. Ainda que estudos complementares sejam necessários, especialmente em relação às propriedades mecânicas, os dados obtidos apontam para o potencial técnico dos geopolímeros desenvolvidos.

Dessa forma, este trabalho contribui com o avanço de alternativas sustentáveis ao cimento Portland, evidenciando o aproveitamento de resíduos minerais como matéria-prima em soluções inovadoras para a construção civil, alinhadas aos princípios da economia circular, da redução de impactos ambientais e da valorização de subprodutos industriais.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq (processo nº 143838/2024-5) pela concessão da bolsa. Expresso minha gratidão ao meu orientador Leonardo Luiz Lyrio da Silveira e de forma especial minha coorientadora, Mariane Costalonga de Aguiar, pelo valioso apoio e orientação. Agradeço também aos bolsistas de iniciação científica Bruno Mardegan e Janaína Davel pela colaboração indispensável neste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 9778:2009 – Argamassa e concreto endurecido – Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

DAVIDOVITS, J. Geopolymer chemistry and applications. 5. ed. Saint-Quentin: Institut Géopolymère, 2020. ISBN 9782954453118.

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. Concreto: microestrutura, propriedades e materiais. São Paulo: IBRACON, 2008. 674 p.

QUARCIONI, V.A.; CHOTOLI, F.F.; GUILGE, M.S.; ANGULO, S.C.; CAVANI, G.R.; CASTRO, A.L. Estimativa da porosidade de argamassas de cimento e cal pelo método de cálculo de volumes. Ambiente Construído, Porto Alegre, v. 9, n. 4, p. 129-145, out./dez. 2009. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ac/a/4g5xG8jd5LGqNRLyBDrNFyg>. Acesso em: 31 jul. 2025. DOI: 10.1590/s1678-86212009000400526.

SILLANPÄÄ, M.; NCIBI, C. The circular economy: case studies about the transition from the linear economy. Finland: Academic Press, 2019. 344 p.

VIDAL, T.M.; GONÇALVES, R.A.; PEREIRA, A.L. Sustentabilidade na indústria do cimento: desafios e oportunidades. Revista Concreto e Construções, São Paulo, v. 80, p. 10-15, 2014.

VISEDO, G.; PECCHIO, M. (Coord.). Roadmap tecnológico do cimento: potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050. Rio de Janeiro: SNIC – Sindicato Nacional da Indústria do Cimento; ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland, 64 p. 2019.

ZAHARAKI, D.; KOMNITSAS, K. Role of alkali metals on the synthesis of low Ca ferronickel slag-based inorganic polymers. In: Amireg – International Conference: Assessing the Footprint of Resource Utilization and Hazardous Waste Management, 3, 2009, Athens. Anais [...]. Athens: Technical University of Crete, 2009.

DESENVOLVIMENTO DE MODELO DIGITAL 3D PARA DOCUMENTAÇÃO E CONSERVAÇÃO DOS CAPITÉIS JESUÍTICOS DO MORRO DO CASTELO

3D DIGITAL MODEL DEVELOPMENT FOR DOCUMENTATION AND CONSERVATION OF THE CASTELO HILL'S JESUITIC CAPITALS

Thaís Rangel de Souza

Aluna de Graduação em Artes Visuais - Escultura, 8º período
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBITI/CETEM: abril a agosto de 2025
thaisrangel@ufrj.br

Nuria Fernández Castro

Orientadora, Engenheira de Minas, D.Sc.
ncastro@cetem.gov.br

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro

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

RESUMO

A pesquisa buscou criar um modelo de backup digital para a coleção de capitéis em Calcário Lioz, do século XVIII, localizados no Museu da Geodiversidade da UFRJ, mas originários da Igreja dos Jesuítas no Morro do Castelo, Rio de Janeiro. A modelização 3D com base em imagens de *scanners* ou câmeras fotográficas permite a reprodução precisa da forma e aparência de objetos no ambiente virtual. Na área do patrimônio cultural, essa virtualização serve como um registro fiel de monumentos, a maioria com elementos pétreos, sendo valiosa para o monitoramento da sua deterioração e para sua conservação e esse foi o objetivo desse trabalho. A metodologia incluiu estudo bibliográfico, treinamento em ensaios não destrutivos nos capitais, levantamento fotográfico e elaboração do modelo digital 3D com a ferramenta *Polycam* combinando-se imagens fotográficas de diferentes ângulos do capitel. O modelo foi refinado no software *Nomad Sculpt*, removendo elementos desnecessários, ajustando as dimensões e simulando condições de iluminação. Obteve-se o modelo de um dos capitais com resolução e qualidade suficientes para o registro do estado atual, permitindo a visualização de detalhes como fissuras, manchas e perdas de material no capitel, e a documentação dos locais exatos de análises diagnósticas sendo realizadas, para o futuro monitoramento. O modelo será aplicado aos outros capitais expostos no MGEO, o que permitirá também a reconstrução virtual da forma original das peças, onde houve perdas e transcender barreiras geográficas, pela criação de experiências de realidade aumentada (AR) e realidade virtual (VR).

Palavras chave: Conservação, pedras do patrimônio, documentação.

ABSTRACT

The research sought to create a digital backup model for the eighteenth-century Lioz Limestone capitals, exhibited in the UFRJ Museum of Geodiversity, but originating from the Jesuit Church of the Castelo Hill, Rio de Janeiro. The 3D modeling, based on images from scanners or cameras, allows the accurate reproduction of the shape and appearance of objects in the virtual environment. In the area of cultural heritage, this virtualization serves as a faithful record of monuments, most of them with stone elements, being valuable for monitoring their deterioration and for their conservation. The methodology included bibliographic study, training in non-destructive testing on the capitals, photographic survey and elaboration of the 3D digital model with *Polycam's LiDAR* tool combining photographic images from different angles of the capital. The model was refined in the *Nomad Sculpt* software, removing unnecessary elements,

adjusting the dimensions and simulating lighting conditions. The model of one of the capitals was obtained with sufficient resolution and quality to record its current state, allowing the visualization of details such as cracks, stains and material losses in the capital, and the documentation of the exact locations of diagnostic analyses being carried out, for future monitoring. The model will be applied to the other capitals exhibited at MGEO, which will also allow the virtual reconstruction of the original shape of the pieces, where there were losses, and transcend geographical barriers by creating augmented reality (AR) and virtual reality (VR) experiences.

Keywords: Conservation, heritage stone, documentation.

1. INTRODUÇÃO

Os Capitéis Jesuíticos que se encontram atualmente no Museu da Geodiversidade – MGEO, na Universidade Federal do Rio de Janeiro - Cidade Universitária, são oriundos da nova Igreja dos Jesuítas no Morro do Castelo, Rio de Janeiro, cuja construção foi iniciada em 1744. Em 1759, os Jesuítas foram expulsos do Brasil e a nova igreja ficou inconclusa até a demolição do morro do Castelo, iniciada em 1920 (SILVA et al., 2013). O estado de conservação das peças (nove capitéis e duas bases de colunas em Calcário Lioz) expostas no MGEO foi avaliado em 2015 (LUNARDI et al., 2016) e uma nova avaliação para monitoramento está sendo realizada pelo Laboratório de Conservação e Alterabilidade de Materiais e Construção – LACON/CETEM.

A digitalização 3D auxilia com a conservação de materiais históricos tornando o objeto eterno em meios digitais e com a modelagem 3D é possível agir na restauração da peça retornando sua forma original (ALENCASTRO, 2019; VILA, 2019). A modelização 3D é um método de análise de um objeto ou ambiente do mundo real para recolher dados sobre a sua forma, e a sua aparência utilizando tecnologias como o escaneamento e a fotogrametria. O scanner consiste em um equipamento para captura do objeto através de laser e o escaneamento com fotogrametria é realizado através do processamento de múltiplas de fotografias. Digitalização 3D é o nome dado a um conjunto de técnicas pelas quais é possível capturar a forma geométrica de um objeto físico, de modo a reproduzi-la digitalmente. Durante o processo, a função principal é criar um modelo tridimensional digital e isto é viável por meio de coordenadas (x, y e z) de uma nuvem de pontos de áreas geométricas na superfície do objeto. Para uma modelagem exata é necessário realizar diversas capturas de imagem de diferentes ângulos, rotando ao redor da estrutura. O escaneamento 3D iniciou-se com o desenvolvimento de dispositivos de medição óptica, nos anos 1960 e 1970. Em 1963, na Universidade de Stanford utilizava-se a digitalização de modelos 3D de maneira primária e, em 1992, foi lançado comercialmente o *Scanner Soisic*, que possibilitava capturar 100 pontos por segundo com alcance máximo de 10 metros de distância. Os equipamentos foram evoluindo até chegar aos dias de hoje, quando é possível capturar até dois milhões de pontos por segundo (ALENCASTRO et al., 2019). O primordial e a mais urgente aplicação da modelagem 3D é a criação de um *backup* digital de qualquer objeto capturando com precisão milimétrica sua geometria, sua textura e suas cores.

O modelo digital serve como registro fiel do estado do monumento no momento da aquisição das informações, sendo de grande utilidade para a documentação detalhada de diagnósticos e ações de conservação executadas, permitindo o monitoramento de alterações ao longo do tempo. Ainda, apresenta valor inestimável em caso de perdas de partes ou do todo devido a desastres naturais, conflitos armados ou à degradação natural causada pelo tempo (FEHÉR; TOROK, 2019). O modelo 3D de objetos do patrimônio cultural permite também a visita virtual, tornando o bem mais acessível, para sua valorização pela sociedade. Os resultados das análises que estão sendo efetuadas nos Capitéis Jesuíticos do MGEO, podem ser mais bem documentados e arquivados com a digitalização 3D dessas peças históricas.

2. OBJETIVO

Desenvolver um modelo 3D para os Capiteis Jesuíticos do MGEO-UFRJ para a futura documentação e monitoramento do estado de deterioração para embasar ações de conservação.

3. METODOLOGIA

Foi realizado um estudo bibliográfico sobre temas relevantes para o desenvolvimento do trabalho, abordando os seguintes: história, urbanismo, tecnologias de digitalização 3D e suas aplicações na conservação do patrimônio cultural, e acessibilidade de modelos tridimensionais em museus. A seguir, foi acompanhado o trabalho de medições nos capiteis pela equipe do LACON/CETEM, para entendimento das necessidades de digitalização para a documentação dos ensaios sendo realizados, selecionando-se um dos capiteis (identificado como o código 288/24) para a elaboração do modelo 3D por fotogrametria. Para a fotografia, foram utilizados um smartphone Android Motorola G52 (câmera de 50 megapixels) e um iPad de 8ª geração (versão 2020). No software *Polycam*, as imagens foram superpostas e medidas as coordenadas de pontos da superfície, obtendo-se uma nuvem de pontos representativa da forma tridimensional do capitel. Após o registro em formato digital 3D, foram realizados o refinamento do modelo no *software Nomad Sculpt*, removendo elementos desnecessários, ajustando a iluminação e as dimensões (largura, altura e profundidade) em relação às da peça genuína, com acurácia de 5 mm, crucial para a interpretação e documentação dos resultados dos ensaios.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de digitalização 3D do capitel foi concluído com sucesso, resultando em um modelo digital. As Figuras 1A e B apresentam imagens do capitel real, que precede o escaneamento 3D.



Figura 1: (A) Vista frontal do Capitel selecionado para a criação do modelo, no Museu da Geodiversidade, (B) Vista superior do capitel.

O procedimento de digitalização é ilustrado nas Figuras 2A e B, com a representação isométrica do capitel. A projeção isométrica, termo derivado do grego "isos" (igual) e "metron" (medida), é uma técnica de projeção paralela que representa objetos tridimensionais com três eixos (x, y, z) em uma única vista, mantendo as proporções e as medidas angulares reais. Pode ser visualizado em três dimensões no link: <https://scanner3d.my.canva.site/peocesso-modelo-digital>.

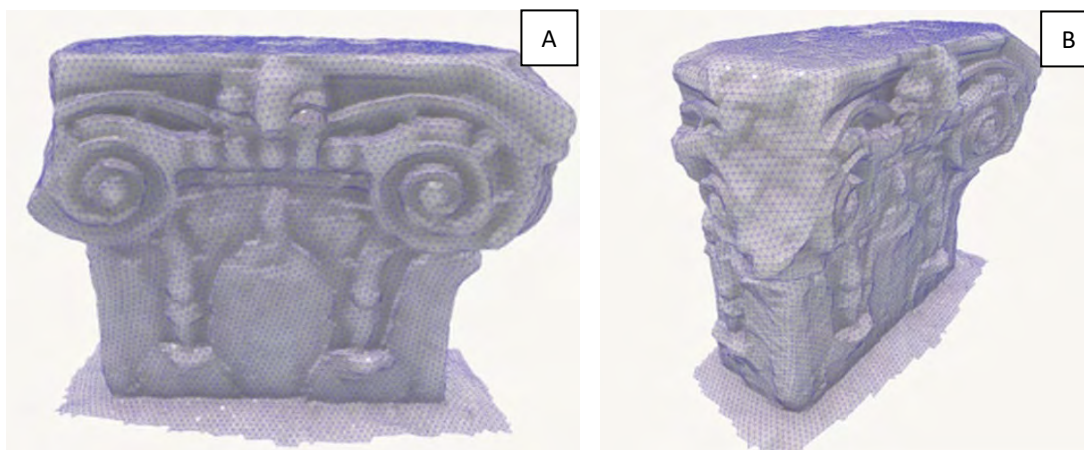


Figura 2: Projeção isométrica do capitel 288/24 elaborada no software *Polycam* (2025) – (A) Vista frente, (B) Vista lateral.

O produto final da digitalização 3D, após refinamento, é apresentado nas Figura 3 A e B. O modelo digital do capitel pode-se visualizar também no link <https://scanner3d.my.canva.site/modelo-digital-finalizado>.



Figura 3: Modelo 3D do Capitel 288/24. Software: *Nomad Sculpt* (2025) – (A) vista frontal e (B) vista lateral.

Este modelo foi gerado a partir de 59 frames, totalizando 16.500 vértices e atingindo uma resolução de 8K. Para otimizar a qualidade e a fidelidade do modelo, foram aplicadas diversas ferramentas de pós-processamento, incluindo corte de superfície, enquadramento, ajustes de iluminação e sombreamento, e coloração. Além de servir como gêmeo digital do capitel, no qual poderão ser registrados resultados de análises e ações de conservação realizados ao longo do tempo, o modelo desenvolvido poderá auxiliar com a realização de análises diagnósticas que precisam de distâncias precisas (Figura 4 A) como o ultrassom, por exemplo, e para a recomposição de partes faltantes por impressão 3D (BONFADA et al., 2020). A Figura 4 B também exemplifica a aplicação da ferramenta de Realidade Virtual (RV) no modelo, evidenciando o potencial de interação em ambientes imersivos.

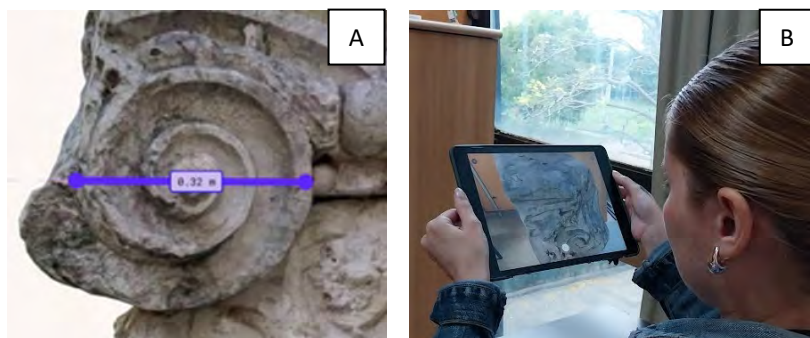


Figura 4: (A) Medição de distâncias no modelo e (B) Realidade Virtual.

5. CONCLUSÕES

Foi elaborada uma réplica digital detalhada de um capitel jesuítico para embasar ações de conservação, e *backup* robusto que garante a longevidade desse patrimônio cultural, mesmo de forma virtual. Utilizou-se e a fotogrametria para capturar dados precisos de geometria, textura e cor e as ferramentas *Polycam*, para digitalização e medição, e *Nomad Sculpt* para o refinamento, resultando em um gêmeo digital do capitel selecionado com detalhamento e qualidade para o uso durante os diagnósticos e para a conservação desse bem. O modelo não apenas documenta o estado atual do objeto, mas também permite simular impactos ambientais e até mesmo reconstruir virtualmente suas formas originais. O modelo criado poderá ser utilizado para a digitalização dos outros capiteis da coleção jesuítica do MGEO, o que deverá ser realizado na continuação do projeto. O trabalho desenvolvido mostra como a tecnologia de modelo digital 3D transcende a representação visual, tornando-se uma ferramenta estratégica na gestão e proteção do patrimônio cultural, tornando a história mais acessível, compreensível e inspiradora para todos tornando essas peças históricas acessíveis para estudo e visitação virtual.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, a equipe do LACON, ao CETEM e ao Museu de Geodiversidade MGEO.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALENCASTRO, Y.; DANTAS, P.; SILVA, F.; JACQUES, J. Ferramentas de digitalização 3D faça-você mesmo na preservação do patrimônio cultural. **Interações**, Campo Grande, 20 (2), Apr-Jun 2019. <https://doi.org/10.20435/inter.v0i0.174>
- BONFADA, C.; KAUFFMANN, A.; SILVA, F. Desenvolvimento e Análises de Réplicas em Resinas de Bens do Patrimônio Cultural com Uso de Digitalização 3D e Fabricação Digital, **Gestão & Tecnologia de Projetos**, São Carlos, v. 15, n. 1, p. 42–53, 2020. <https://doi.org/10.11606/gtp.v15i1.152672>.
- FEHÉR, K.; TÖRÖK, A. Detecting short-term weathering of stone monuments by 3D laser scanning: lithology, wall orientation, material loss. **Journal of Cultural Heritage**, v. 58, nov-dec 2022, pp. 245-255. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2022.10.012>
- LUNARDI, B.; GALLOIS, C.J.S.; MANSUR, K.; RIBEIRO, R.; HASS, Y. Conservação Preventiva de Monumentos Pétreos: O Caso dos Capitéis da Nova Igreja dos Jesuítas do Morro do Castelo, Rio de Janeiro. **Geonomos**, V. 24, n. 2, 2016. <https://doi.org/10.18285/geonomos.v24i2.885>
- SILVA, C.A.T. **A igreja de Santo Inácio: cem anos de história, 1912-2012**. Rio de Janeiro: Colégio Santo Inácio, 2013. 36 p.
- VILA, A.B.I. **Relatório Técnico sobre a Virtualização de Esculturas Modernistas para Repositório**. Baukunst Arquitetura e Virtualização, Rio de Janeiro, 2019. 15 p.

**ESTUDO DA VIABILIDADE DE USO DO RESÍDUO FINO DO
BENEFICIAMENTO DE ROCHAS ORNAMENTAIS-FIBRO EM MASSA
CERÂMICA PARA PRODUÇÃO DE PISO E PORCELANATO**

**STUDY OF THE FEASIBILITY OF USING FINE WASTE FROM THE
PROCESSING OF ORNAMENTAL STONES - FIBRO IN CERAMIC MASS
FOR THE PRODUCTION OF FLOOR AND PORCELAIN TILES**

Thálita Brandão Mauricio

Aluna de Graduação da Engenharia de Minas, 9º período, Instituto Federal de
Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo
Período PIBIC/CETEM: setembro de 2024 a agosto de 2025
tmauricio@cetem.gov.br

Kayrone Marvila de Almeida

Orientador, Engenheiro de Minas, M.Sc.
kmalmeida@cetem.gov.br

Mariane Costalonga de Aguiar

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

RESUMO

A produção de rochas ornamentais gera uma quantidade expressiva de resíduos finos provenientes do seu beneficiamento, conhecidos como FiBRO. Ao mesmo tempo, a indústria cerâmica, especialmente no segmento de revestimentos, vem apresentando crescimento constante. Considerando esse cenário, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a viabilidade de utilização do FiBRO em formulações cerâmicas voltadas à produção de cerâmica de revestimento (pisos e porcelanatos). Inicialmente, foram realizadas caracterizações química e mineralógica das argilas e do FiBRO, seguidas por análises granulométricas, de plasticidade e térmicas da massa cerâmica e do resíduo. Os resultados indicaram que a incorporação do FiBRO favorece o empacotamento de grãos, reduz a plasticidade da massa e apresenta potencial como fundente, devido à presença de óxidos como Na_2O e K_2O . Esses componentes promovem a formação de fase líquida durante a sinterização, o que contribui para a diminuição da porosidade e da absorção de água, além de melhorar o desempenho tecnológico do material cerâmico. Foram elaborados corpos de prova com três formulações, contendo massa cerâmica e 0%, 10% e 30% de FiBRO, moldados por prensagem uniaxial e sinterizados a 1100 °C. As amostras foram avaliadas quanto à retração linear, perda de massa, absorção de água, porosidade, densidade aparente e resistência à flexão. Os resultados demonstraram avanços significativos com a adição do FiBRO, especialmente na redução da absorção de água, que passou de 14,31% na amostra sem resíduo (0% FiBRO) para 12,28% com 30% de adição. Observou-se também um aumento expressivo na resistência à flexão, que evoluiu de 3,76 MPa (0% FiBRO) para 6,93 MPa com 30%.

Palavras chave: Rochas ornamentais, FiBRO, cerâmica de revestimento.

ABSTRACT

The production of ornamental stone generates a significant amount of fine waste from its processing, known as FiBRO. At the same time, the ceramic industry, especially in the coverings segment, has been experiencing steady growth. Considering this scenario, this study aimed to evaluate the feasibility of using FiBRO in ceramic formulations for the production of ceramic coverings (flooring and porcelain tiles). Initially, chemical and mineralogical characterizations of the clays and FiBRO were performed, followed by granulometric, plasticity,

and thermal analyses of the ceramic mass and waste. The results indicated that the incorporation of FiBRO favors grain packing, reduces mass plasticity, and has potential as a fluxing agent due to the presence of oxides such as Na_2O and K_2O . These components promote the formation of a liquid phase during sintering, which contributes to reducing porosity and water absorption, in addition to improving the technological performance of the ceramic material. Test specimens were prepared with three formulations, containing ceramic mass and 0%, 10%, and 30% FiBRO, molded by uniaxial pressing, and sintered at 1100°C . The samples were evaluated for linear shrinkage, mass loss, water absorption, porosity, apparent density, and flexural strength. The results demonstrated significant improvements with the addition of FiBRO, especially in reducing water absorption, which decreased from 14.31% in the sample without waste (0% FiBRO) to 12.28% with 30% addition. A significant increase in flexural strength was also observed, increasing from 3.76 MPa (0% FiBRO) to 6.93 MPa with 30% addition.

Keywords: Ornamental stones, FiBRO, ceramic tile.

1. INTRODUÇÃO

O Brasil ocupa atualmente a quarta posição entre os maiores produtores mundiais de rochas ornamentais, com uma produção anual de cerca de 10 milhões de toneladas, atrás apenas da China, Índia e Turquia. Segundo a ABIROCHAS (2025), o setor apresentou em 2024 sinais de recuperação após sucessivas quedas desde 2021, com um crescimento de 12,92% na arrecadação e 12,56% no volume exportado, totalizando US\$ 1,26 bilhão e 2,05 Mt exportadas. O Espírito Santo se destaca como principal estado exportador, respondendo por aproximadamente 82% do volume nacional. Esse crescimento, associado à valorização de rochas exóticas e ao aumento das exportações de materiais brutos para a China, bem como ao avanço tecnológico no beneficiamento, resulta em maior geração de resíduos. Silveira et al. (2014), estimam que cerca de 26% do volume de um bloco vira resíduo Fino do Beneficiamento de Rochas Ornamentais – FiBRO. Esse percentual pode ser ainda maior em rochas exóticas. Assim, torna-se fundamental a adoção de práticas alinhadas à Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305/2010), que orienta a destinação ambientalmente adequada desses materiais e a responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos.

Nesse cenário, o Plano Nacional de Economia Circular (PLANEC 2025–2034) surge como uma estratégia para promover a recirculação de materiais e inovação industrial, propondo ações voltadas à transformação de resíduos em insumos e ao fortalecimento da competitividade sustentável. Paralelamente, a indústria cerâmica brasileira se destaca mundialmente, especialmente no segmento de revestimentos, ocupando a terceira posição global em produção e consumo. Em 2024, foram produzidos cerca de 825 milhões de m^2 de revestimentos cerâmicos, sendo 727,4 milhões de m^2 destinados ao mercado interno (ANFACER, 2025), com destaque para pisos cerâmicos e porcelanatos. Neste contexto, o presente artigo visa avaliar a viabilidade de uso do FiBRO em formulações cerâmicas para revestimento como pisos e porcelanatos, dando continuidade à estudos de Almeida et al. e Aguiar et al., que já apontaram resultados promissores quanto ao desempenho técnico e à viabilidade econômica do material na cerâmica vermelha.

2. OBJETIVO

Avaliar a viabilidade de utilização do resíduo Fino do Beneficiamento de Rochas Ornamentais (FiBRO) em massas cerâmicas para a produção de pisos e porcelanatos, por meio de ensaios de caracterização química, mineralógica, física e mecânica.

3. METODOLOGIA

As matérias-primas utilizadas foram três argilas da região de Itapemirim-ES (branca, areinha e batinga) e o resíduo fino do beneficiamento de rochas ornamentais – FiBRO. Esses materiais

foram secos a 100 °C, desagregados e moídos. As caracterizações incluíram fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX) e densidade real (picnometria). Com base nesses dados, foi formulada a massa cerâmica padrão: 40% de argila branca, 36% de areinha e 24% de batinga. Essa mistura foi adotada como base para os ensaios subsequentes de caracterização e para a preparação dos corpos de prova.

A análise granulométrica da massa cerâmica foi realizada por sedimentação, conforme a norma ABNT NBR 7181, e a do FiBRO por difração a laser, utilizando o equipamento Malvern Mastersizer 2000. Também foram realizados os ensaios de limites de Atterberg (limite de liquidez e limite de plasticidade), conforme as normas ABNT NBR 6459 e ABNT NBR 7180. As análises térmicas foram conduzidas por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Termogravimétrica (TG), na forma conjugada DSC-TG.

Foram elaboradas três formulações com a massa cerâmica, incorporando o resíduo FiBRO nas proporções de 0%, 10% e 30% (R0%, R10% e R30%). Com essas formulações, foram preparados sete corpos de prova cerâmicos para cada mistura. Eles foram prensados uniaxialmente, com dimensões de 114 × 25 mm, a 15 toneladas e 8% de umidade. Após a prensagem, os corpos de prova foram sinterizados a 1100 °C em forno mufla, com taxa de aquecimento de 2 °C/min e patamar de 3 horas. Em seguida, foram avaliados quanto à retração, perda de massa, absorção de água, porosidade aparente, densidade aparente, densidade relativa aparente e resistência à flexão, conforme as normas ABNT NBR ISO 10545-3 e 10545-4.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização química por FRX das argilas e do resíduo FiBRO (Tabela 1) revelou alto teor de sílica (SiO₂), especialmente no FiBRO, próximo de 75%, indicando sua natureza silicosa. As argilas apresentaram teores expressivos de óxido de alumínio (Al₂O₃) e, no caso da argila batinga, 7,23% de óxido de ferro (Fe₂O₃), responsável pela coloração avermelhada dos corpos de prova após a queima. No FiBRO, também foram identificados óxidos fundentes como Na₂O, K₂O, cuja presença favorece a formação de fase líquida durante a sinterização, promovendo a redução da porosidade e da absorção de água, além de melhorar as propriedades tecnológicas do material cerâmico.

Tabela 1: Resultado do ensaio do FRX.

Elementos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	Outros	PPC
Batinga	43.20	32.30	3.67	1.59	1.51	1.13	0.17	-	1.25	15.80
Areinha	49.70	25.60	7.23	2.28	1.35	2.17	0.81	-	0.76	10.10
Argila Branca	63.40	25.60	1.02	0.43	1.28	0.41	-	-	0.50	7.36
FiBRO	74.60	11.00	2.73	1.64	0.55	3.35	2.51	1.76	0,39	1.47

A análise mineralógica por DRX confirmou os resultados obtidos na análise química por FRX, evidenciando a composição das matérias-primas. As argilas batinga e areinha apresentaram como principais fases minerais caulinita, quartzo, gibbsita, sepiolita, halosita, vermiculita e microclina, sendo que a areinha apresentou, adicionalmente, albita. A argila branca revelou-se composta essencialmente por caulinita e quartzo, enquanto o resíduo FiBRO apresentou quartzo, albita e flogopita. A presença de caulinita está diretamente associada à plasticidade das argilas e da massa cerâmica, em razão de sua estrutura lamelar e de partículas ultrafinas. Por outro lado, o quartzo, presente em todas as amostras, tende a reduzir a plasticidade e a retração linear durante a secagem e queima dos corpos cerâmicos, o que facilita o controle dimensional e reduz defeitos de secagem de corpos cerâmicos como trincas, rachaduras, empenamento.

A densidade real determinada por picnometria apresentou os seguintes valores: Batinga (2,286 g/cm³), Areinha (2,499 g/cm³), Argila Branca (2,439 g/cm³) e FiBRO (2,482 g/cm³), o que mostra uma proximidade entre elas.

A (Figura 1), apresenta a análise granulométrica da massa cerâmica e do resíduo FiBRO. De acordo com Santos (1989), a argila é compreendida abaixo de 0,002 mm, portanto, a massa cerâmica possui cerca de 40% de argila (<0,002 mm), enquanto o FiBRO apresenta aproximadamente 10%. A diferença na distribuição granulométrica contribui para um melhor empacotamento das partículas, o que pode reduzir a porosidade, a absorção de água e melhorar a resistência à flexão do corpo de prova.

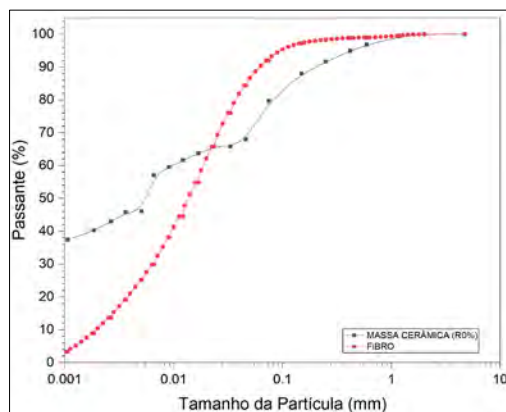


Figura 1: Análise granulométrica da massa cerâmica e do FiBRO.

A análise térmica (Figura 2), mostrou que a argila apresenta maior reatividade térmica, com eventos endotérmicos entre 200 °C e 600 °C relacionados à desidroxilação da caulinita e perda total de massa em torno de 13,5%, enquanto o FiBRO demonstrou comportamento predominantemente inerte, com baixa perda de massa (~4,7%) e ausência de reações térmicas significativas até 1000 °C. Essa estabilidade, aliada à presença de óxidos fundentes como Na₂O e K₂O, indica que o FiBRO pode atuar como carga silicosa e fundente secundário, promovendo melhor empacotamento, redução da porosidade e favorecendo a sinterização do corpo de prova cerâmico.

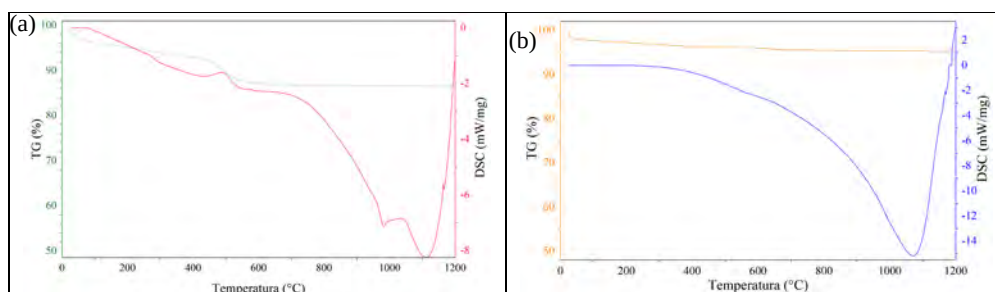


Figura 2: Análise Térmica da massa cerâmica à esquerda (a) e do FiBRO à direita (b).

Os resultados dos ensaios de Limites de Atterberg indicam redução do Limite de Liquidez (LL), Limite de Plasticidade (LP) e Índice de Plasticidade (IP), evidenciando menor plasticidade da massa. Essa diminuição favorece a moldagem, reduz deformações durante a secagem e queima, e resulta em menor absorção de água. Além disso, a menor retração associada à baixa plasticidade tende a aumentar a resistência mecânica final do material, reduzindo a ocorrência de fissuras e defeitos, (Tabela 2).

Tabela 2: Limites de Atterberg e Índice de Plasticidade.

Plasticidade	R0%	R10%	R30%
LL	47.00%	39.00%	38.67%
LP	25.95%	24.14%	22.17%
IP	21.05%	14.86%	16.50%

Os ensaios de absorção de água e porosidade aparente indicaram que a incorporação do resíduo FiBRO reduziu ambos os parâmetros nos corpos de prova cerâmicos, com valores de absorção de água de 14,31% (R0%), 13,10% (R10%) e 12,28% (R30%), conforme mostrado na (Figura 3). A diminuição de poros contribui significativamente na resistência mecânica dos corpos de prova. Observou-se também um aumento da densidade aparente e uma leve redução da densidade relativa aparente. Como a densidade real do FiBRO é semelhante à das argilas utilizadas, essa redução na densidade relativa aparente dos corpos de prova pode estar relacionada à formação de microvazios ou à compactação menos eficiente em nível microscópico, mesmo com o melhor empacotamento proporcionado pela distribuição granulométrica do resíduo.

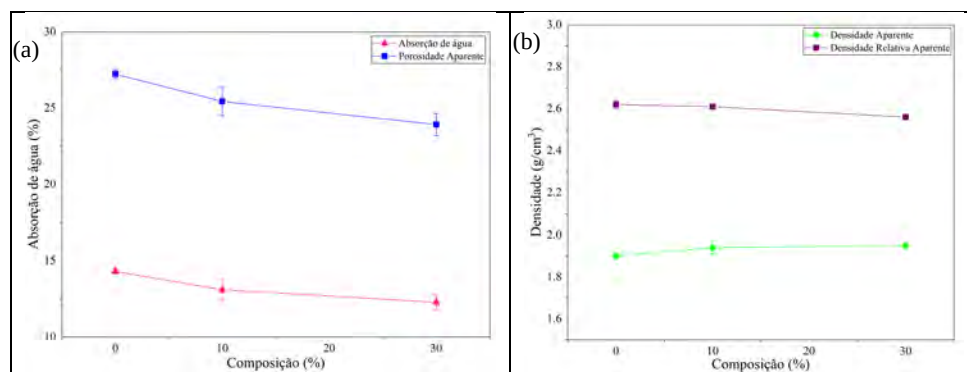


Figura 3: Ensaios de absorção de água e porosidade aparente (a), densidade aparente e densidade relativa aparente (b).

A (Figura 4), apresenta os resultados dos ensaios de retração linear, perda de massa e resistência à flexão em três pontos. Com a incorporação do resíduo FiBRO, observou-se uma redução da retração linear, atribuída à menor plasticidade da massa, decorrente do maior teor de quartzo presente no resíduo, o que reduz a deformação durante a secagem e a queima. A perda de massa aumentou com a incorporação do FiBRO, possivelmente devido à presença de óxidos fundentes, como Na_2O (1,76%) e K_2O (3,35%), que, durante a queima, promovem reações que levam à volatilização de componentes, resultando em maior perda de massa. A resistência à flexão aumentou com a adição do FiBRO, apresentando valores de 3,76 MPa para R0%, 4,46 MPa para R10% e 6,93 MPa para R30%, resultado da melhor distribuição granulométrica e da redução da porosidade aparente, que diminuem defeitos internos e favorecem maior coesão da matriz cerâmica, elevando a resistência mecânica do material.

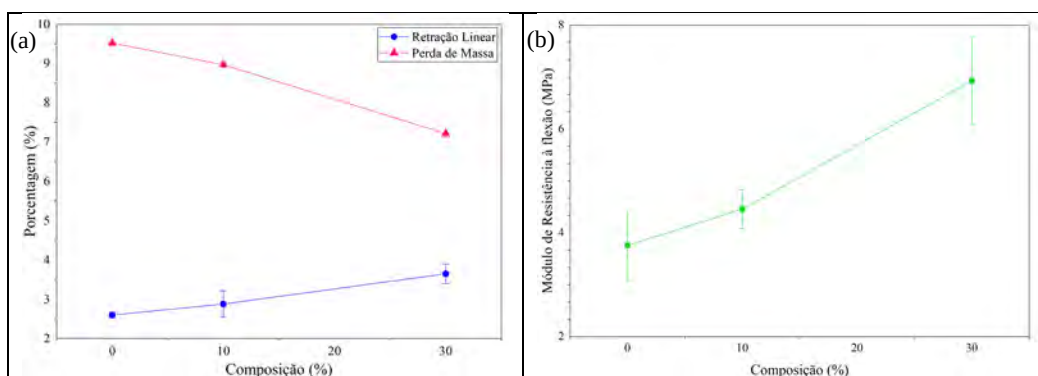


Figura 4: Ensaios de retração linear e perda de massa (a), e resistência à flexão em 3 pontos (b).

Os resultados dos ensaios realizados nos corpos de prova fabricados com a massa cerâmica e FiBRO foram classificados no grupo BIII^b, conforme a norma ABNT NBR ISO 13006:2020, que abrange produtos prensados com absorção de água superior a 10%. Essa categoria indica que o material é adequado para aplicações em revestimentos internos, onde não há exigência rigorosa quanto à porosidade ou alta resistência mecânica.

5. CONCLUSÕES

A incorporação do FiBRO atingiu os objetivos propostos neste trabalho, pois as composições R10% e R30% apresentaram melhores índices físicos e mecânicos em comparação à massa de referência (R0%). Observou-se redução na absorção de água e na porosidade aparente, aumento da resistência à flexão e diminuição da retração linear. A absorção de água foi de 14,31% para R0%, 13,10% para R10% e 12,28% para R30%, enquanto a resistência à flexão aumentou de 3,76 MPa (R0%) para 4,46 MPa (R10%) e 6,93 MPa (R30%). Além disso, as composições foram classificadas como Grupo BIII^b conforme a norma ABNT NBR 13006, que categoriza placas cerâmicas segundo o método de fabricação e absorção de água. Considerando a comprovação da melhoria de propriedades tecnológicas com a incorporação do FiBRO, novas proporções de massa cerâmica devem ser avaliadas, a fim de melhorar os índices apresentados.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CETEM e a todos seus colaboradores e ao CNPq pela bolsa de iniciação tecnológica fornecida, a Kayrone de Almeida Marvila por ser meu orientador, ao IFES campus Cachoeiro e Vitória, e a minha família.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIROCHAS - Associação Brasileira Da Indústria De Rochas Ornamentais. Balanço das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais em 2024. Informe 01/2025. Brasília/DF, 2025. Disponível em: < <https://abirochas.com.br/> >.

AGUIAR, M.C.D.; GADIOLI, M.C.B.; SANT'ANA, M.A.K.; ALMEIDA, K.M.; VIDAL, F.W.H.; VIEIRA, C.M.F. Red Ceramics Produced with Primary Processing FineWaste of Ornamental Stones According to the Circular Economy Model. Sustainability 2022, 14, 12887. <https://doi.org/10.3390/su141912887>.

ANFACER – Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimentos, Louças Sanitárias e Congêneres. <https://www.anfacer.org.br/>. Acesso em: Jul. 2025.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 6457 – Amostras de Solo - Preparação para ensaio de compactação e ensaios de caracterização. Rio de Janeiro. 2016.

_____. NBR 6459 – Solo - Determinação do limite de liquidez. Rio de Janeiro. 2017.

_____. NBR 7180 – Solo - Determinação do limite de plasticidade. Rio de Janeiro. 2016b.

_____. NBR 7181 – Solo – Análise granulométrica. Rio de Janeiro. 2018.

_____. NBR ISO 10545-3 – Placas cerâmicas – Parte 3: Determinação da absorção de água, porosidade aparente, densidade relativa aparente e densidade aparente. Rio de Janeiro. 2020.

_____. NBR ISO 10545-4 – Placas cerâmicas – Parte 4: Determinação da carga de ruptura e módulo de resistência à flexão. Rio de Janeiro. 2020.

_____. NBR ISO 13006 – Placas cerâmicas – Definições, classificação, características e marcação. Rio de Janeiro. 2020.

SANTOS, P.S. Ciência e tecnologia das argilas. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1989. v. 1, 4 p.

SILVEIRA, L.L.L.; VIDAL, F.W.H.; SOUZA, J.C. Beneficiamento de rochas ornamentais. In: Tecnologia de rochas ornamentais: pesquisa, lavra e beneficiamento. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI; 2014. Capítulo 7; Beneficiamento de rochas ornamentais, p.358.

AVALIAÇÃO DA EFICÁCIA DE DOIS CONSOLIDANTES NO GNAISSE FACOIDAL

EVALUATION OF THE EFFECTIVENESS OF TWO CONSOLIDANTS IN FACOIDAL GNEISS

Victor Emanuel de Oliveira Martins

Aluno de graduação em Geologia, 6º período, UFRJ - IGEO-RJ

Período PIBIC /CETEM: fevereiro de 2025 a agosto de 2025

contateoemmanuel@gmail.com

Marcelle Lemos Amorim de Cerqueda

Orientadora, Geóloga, D.Sc.

mcerqueda@cetem.gov.br

Nuria Fernández Castro

Coorientadora, Engenheira de Minas, D.Sc.

ncastro@cetem.gov.br

RESUMO

O Gnaiss Facoidal é uma rocha intimamente ligada à história do Rio de Janeiro. Devido à sua relevância cultural, histórica e patrimonial, foi recentemente reconhecida como "Pedra do Patrimônio" pela União Internacional das Ciências Geológicas. Presente em importantes edificações, como o Centro Cultural Banco do Brasil e o Museu Nacional, essa rocha sofre processos naturais de degradação ao longo do tempo, os quais são intensificados pela ação humana. Por isso, sua conservação e manutenção tornam-se indispensáveis. Para sua conservação, são utilizados diversos produtos químicos, entre os quais se destacam os consolidantes, cuja função é reduzir parcialmente a porosidade da rocha sem obstruir totalmente seus poros. É fundamental que a aplicação desses produtos não provoque alterações estéticas na rocha. O objetivo do presente estudo é avaliar a efetividade de consolidantes disponíveis no mercado em gnaisses históricos do Rio de Janeiro. Neste estudo, foram selecionadas amostras doadas pela Santa Casa de Misericórdia, previamente submetidas a alterações artificiais e escolhidas com base em seu grau de degradação e fissuramento. Os consolidantes testados foram o BS3003 e o TEOS28%. O processo de consolidação foi realizado duas vezes. Antes e após cada consolidação, as amostras foram caracterizadas quanto a porosidade e absorção de água, absorção por capilaridade (método da esponja e tubo de Karsten), dureza, velocidade de propagação de ondas ultrassônicas (VPU), e cor e brilho. Após os ensaios, foi constatado que os consolidantes foram eficazes para diminuir os vazios da rocha, entretanto foi notado um escurecimento das amostras, o que é indesejado quando se trata de preservar o patrimônio.

Palavras chave: Gnaiss facoidal, conservação, consolidantes.

ABSTRACT

Facoidal gneiss is a rock intimately connected to the history of Rio de Janeiro. Due to its cultural, historical, and patrimonial significance, it was recently recognized as a "Heritage Stone" by the International Union of Geological Sciences. Present in important buildings, such as the Banco do Brasil Cultural Center and the National Museum, this rock naturally undergoes degradation processes over time, which are intensified by human activity. Therefore, its conservation and maintenance are essential. Various chemical products are used for its conservation, among which consolidants stand out. Their function is to partially reduce the porosity of the rock without completely blocking its pores. It is crucial that the application of these products does not cause aesthetic changes to the rock. The objective of this study is to evaluate the effectiveness of consolidants available on the market in historical gneisses from Rio de Janeiro. In this study, samples donated by the Santa Casa de Misericórdia were selected,

previously subjected to artificial alteration and chosen based on their degree of degradation and fissuring. The consolidants tested were BS3003 and TEOS 28%. The consolidation process was carried out in two stages. The tests applied included capillary absorption, sponge method, Karsten tube, hardness, ultrasonic propagation velocity (VPU), as well as color and gloss analysis, all performed before consolidation, after the first application, and after the second application of the products. After the tests, it was found that the consolidants were effective in reducing the voids in the rock; however, it was noted that the samples darkened, which is undesirable when it comes to preserving heritage.

Keywords: Facoidal gneiss, conservation, consolidants.

1. INTRODUÇÃO

A cidade do Rio de Janeiro é uma paisagem cultural do patrimônio mundial (UNESCO, 2012), título no qual o Gnaiss Facoidal, formado durante a aglomeração do continente Gondwana há 560 Ma, desempenha um papel significativo. Essa rocha, que modela a paisagem natural da Baía da Guanabara, é a principal constituinte de geossítios mundialmente conhecidos, como o Pão de Açúcar e foi a principal pedra de construção da cidade entre os séculos XVI e XX, compondo seu patrimônio cultural com belos exemplos como o Museu Nacional, o Palácio do Catete, o Centro Cultural Banco do Brasil e o Museu de Ciências da Terra (CASTRO et al., 2021). O Gnaiss Facoidal é, por esses motivos, testemunho e elo de ligação entre a história geológica e cultural da cidade do Rio, o que inspirou Mansur et al. (2008) a apelidá-lo de "A mais carioca das rochas" e, em 2024, tornou-se a primeira rocha brasileira designada como Pedra do Patrimônio Mundial pela União Internacional das Ciências Geológicas (*IUGS-Heritage Stone*) (EHLING et al., 2024).

A utilização do Gnaiss Facoidal em edificações, fora de seu ambiente de formação e, especialmente, em centros urbanos, acelera seu processo de degradação, quando comparado ao processo natural da rocha decorrente do intemperismo, (FRASCÁ, 2003).

Diante desse cenário, destaca-se a importância de estudos voltados à conservação do Gnaiss Facoidal presente no patrimônio histórico, artístico e cultural, com vistas à proteção e valorização desses bens. Para isso, é necessário o uso de métodos e produtos que melhorem sua resistência frente aos agentes de degradação. Entre esses produtos, os consolidantes são aplicados nas pedras dos monumentos quando essas apresentam sinais de perda coesão e resistência, atuando na sua reestruturação por meio da solidificação de compostos em seu interior que formem ligações entre os minerais. Os mais utilizados em rochas silicáticas são emulsões ou soluções de compostos orgânicos de base silano que hidrolisam, liberando os solventes e solidificam como sílica amorfa no interior dos poros. Eles promovem, assim a redução da porosidade e o consequente aumento da resistência mecânica, e costumam apresentar efeito hidrofugante. A preservação parcial da porosidade é fundamental, pois sua completa obstrução pode impedir o intercâmbio de vapor d'água com o meio externo. O consolidante ideal deve apresentar afinidade química com os minerais constituintes da rocha, elevada capacidade de penetração, ausência de formação de películas superficiais, estabilidade cromática e não gerar subprodutos residuais (RODRIGUES; PINTO, 2016).

Existem muitos tipos de consolidantes utilizados regularmente em outros países, sendo os mais frequentes para gnaisses e granitos os de base de tetraortossilicato de etila (TEOS). No entanto, no Brasil, o uso é quase restrito à água de cal, não efetiva para rochas silicáticas, devido à falta de estudos dos efeitos no restauro de pedras do patrimônio dos produtos disponíveis no mercado nacional.

2. OBJETIVO

Avaliar a efetividade de dois produtos consolidantes em amostras de Gnaiss Facoidal alteradas.

3. METODOLOGIA

Utilizaram-se 10 amostras (5 cm³) de Gnaisse Facoidal provenientes de cantarias da demolição de um prédio anexo à Santa Casa de Misericórdia, Rio de Janeiro, previamente alteradas termicamente por Mello et al. (2024). Nessas amostras, foram aplicados dois consolidantes disponíveis comercialmente no Brasil: o Walker BS3003 e o Famethil TEOS28%. A consolidação da rocha foi realizada por capilaridade (EN 15801). Cinco amostras receberam o BS3003 e as outras cinco receberam o TEOS 28%. Após a aplicação, as amostras passaram por um período de cura de 30 dias.

Para avaliar a efetividade dos produtos, antes e após cada aplicação de consolidante, determinaram-se: porosidade aparente e absorção de água à pressão atmosférica (%) (ABNT 15845-2), absorção de água por capilaridade (kg/m²√s) (DIN EN 15801, 2009), absorção de água pelo método do tubo de Karsten (mg/cm².min) (CEN EN 16302, 2013) e pelo método da esponja de contato (mg/cm².min) (BSI EN 17655, 2022), cor no sistema CIEL*a*b* com observador D65 e ângulo de 10° (BS EN 15886, 2022) e brilho (GU) com espectrofotômetro BYK Gardner, dureza superficial Leeb com sonda D (HLD) (ISO 16859 – 1, 2015) e velocidade de propagação de ondas ultrassônicas — VPU (m/s) (ABNT NBR 8802, 2019). Os ensaios foram realizados em três momentos diferentes: antes da consolidação, após a aplicação e cura do consolidante pela primeira vez e após a aplicação e cura do consolidante pela segunda vez.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1, seguir, mostra os resultados da avaliação das determinações físicas realizadas, sob a forma de percentual de aumento ou redução dos valores de cada análise, com exceção da cor apresentada pela diferença total de cor (ΔE^* - CIEL*a*b*).

Tabela 1: Variações percentuais dos parâmetros avaliados após as etapas de consolidação.

	Identificação do Corpo de Prova e o consolidante aplicado									
	1B1 BS	2B1 T28	2B2 BS	2B4 T28	3B2 BS	3B4 BS	4B4 T28	7B2 T28	8A4 T28	8B1 BS
ρ - $\Delta 1$	↓ 38	↓ 16	↓ 71	↑ 2	↓ 60	↑ 0,4	↑ 5	↑ 6	↑ 4	↓ 42
ρ - $\Delta 2$	↓ 58	↓ 22	↓ 81	↓ 10	↓ 75	↓ 62	↓ 66	↓ 2	↓ 15	↓ 76
CA - $\Delta 1$	↓ 85	↓ 66	↓ 98	↓ 42	↓ 97	↓ 79	↓ 97	↓ 58	↓ 45	↓ 97
CA - $\Delta 2$	↓ 82	↓ 82	↓ 94	↓ 75	↓ 95	↓ 95	↓ 4	↓ 65	↓ 86	↓ 95
Wa - $\Delta 1$	↓ 97	↓ 84	↓ 99	↓ 30	↓ 99	↓ 97	↓ 99	↓ 95	↓ 93	↓ 99
Wa - $\Delta 2$	↓ 97	↓ 97	↓ 99	↓ 98	↓ 99	↓ 99	↓ 99	↓ 99	↓ 99	↓ 99
W - $\Delta 1$	↓ 85	↓ 29	↓ 96	↓ 21	↓ 95	↓ 65	↓ 100	↓ 6	↑ 20	↓ 97
W - $\Delta 2$	↓ 88	↓ 94	↓ 100	↓ 65	↓ 100	↓ 95	↓ 100	↓ 98	↓ 77	↓ 100
HLD - $\Delta 1$	↑ 13	↑ 13	↑ 3	↓ 1	↑ 7	↑ 4	↓ 1	↓ 1	↓ 11	↓ 25
HLD - $\Delta 2$	↑ 13	↑ 7	↓ 7	↓ 11	↑ 8	↑ 2	↓ 13	↓ 17	↓ 7	↓ 17
VPU - $\Delta 1$	↑ 35	--	↓ 3	↓ 5	--	↓ 15	--	↓ 11	0	↓ 100
VPU - $\Delta 2$	↑ 43	--	↑ 4	↑ 23	--	↓ 14	↑ 11	↓ 7	↑ 50	↓ 12
ΔE^* - $\Delta 1$	1,40	5,36	5,10	2,55	4,03	5,77	6,26	4,13	0,78	4,37
ΔE^* - $\Delta 2$	2,19	11,58	5,86	5,49	5,31	6,65	7,93	8,72	7,57	7,28
GU - $\Delta 1$	↑ 9	↓ 21	↓ 28	↓ 25	↓ 12	↓ 36	↓ 45	↓ 44	↓ 21	↓ 24
GU - $\Delta 2$	↑ 10	↓ 14	↓ 18	↓ 8	↓ 9	↓ 18	↓ 31	↓ 26	↓ 21	↓ 22

Legenda: BS: Wacker BS3003, T28 TEOS 28%; $\Delta 1$: 1ª consolidação/ sem consolidação, $\Delta 2$: 2ª consolidação/ sem consolidação. ↑ Aumento dos valores (%) e ↓ redução dos valores (%).

ρ : porosidade aparente, CA: coeficiente de absorção de água por capilaridade, Wa: absorção de água pela esponja de contato, W: absorção de água pelo método do Karsten, HLD: dureza superficial Leeb, VPU: Velocidade de propagação de ondas ultrassônicas; ΔE^* : diferença total de cor; GU: Brilho.

Após a primeira consolidação foi observado uma redução significativa na porosidade aparente nas amostras que receberam o BS3003, já nas amostras que receberam o TEOS 28% houve um leve aumento nessa característica. Entretanto com a segunda consolidação todas as amostras mostram uma redução, indicando que a consolidação foi efetiva.

Os resultados obtidos também mostraram que os valores percentuais do coeficiente de absorção capilar foram reduzidos na maioria das amostras que receberam o BS3003. Já as amostras que receberam o TEOS 28% apresentaram um aumento pouco expressivo no coeficiente de absorção capilar. A segunda consolidação, por outro lado, mostrou um padrão de redução para todas as amostras.

No ensaio com a esponja de contato, verificou-se que, nas duas etapas da consolidação, nenhum corpo de prova apresentou aumento nos valores de absorção de água, o que é indicativo dos efeitos hidrofugantes do processo de consolidação.

O método do Karsten, assim como o método da esponja de contato, apresentou uma redução nos valores percentuais, o que já era esperado. Nota-se também a diferença entre os valores da primeira e da segunda consolidação, especialmente nas amostras que receberam o TEOS 28%, o que indica que a realização de uma segunda consolidação foi mais eficaz nessas amostras.

Os valores de dureza apresentados na Tabela 1 se referem a medições nas faces onde foi aplicado o consolidante, para verificar se provocou modificações de resistência na superficial, o que poderia indicar um aumento da coesão naquela face da rocha. Os dados da segunda consolidação foram observados uma redução nesse parâmetro, indicando que não houve uma boa penetração na rocha.

Os valores do brilho (G) apresentaram uma leve redução nas amostras consolidadas em relação a original da rocha. A interpretação dos resultados da cor e do brilho também mostraram diferenças na cor sendo verificadas nas diferenças totais de cor (ΔE^*) acima de 5 unidades que são perceptíveis a olho nu. Essa diferença é indesejável, porém a tendência é com o tempo essa diferença diminuir.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, as duas etapas da consolidação para as amostras tratadas com o BS3003 e o TEOS 28% tiveram uma redução da porosidade aparente mostrando que a consolidação foi eficaz.

Em consonância com os resultados da porosidade aparente, verificou-se a redução da absorção capilar nas amostras, não houve aumento na absorção de água no método da esponja de contato, devido ao efeito hidrofugante dos consolidantes e a diminuição nos valores percentuais que ocorreram no método do Karsten.

A redução dos valores da dureza Leeb na face de aplicação da amostra demonstraram que não houve uma boa penetração na rocha nas etapas da consolidação.

Os resultados do brilho mostram uma leve diminuição nas amostras consolidadas em comparação as amostras sem tratamento, sendo os resultados das diferenças totais de cor mais perceptíveis a olho nu, entretanto, essa diferença tende a reduzir conforme o tempo.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CETEM pela infraestrutura fornecida, ao CNPq pela bolsa concedida, a Michelle Teixeira e ao Bruno Piacesi pelo suporte na efetuação das análises.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAS ASTM. A956-12, Standard Test Method for Leeb Hardness Testing of Steel Products. 2017. 12p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 15845-2. Rochas para Revestimento Parte: Determinação da Densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água. Rio de Janeiro. 2010. 4p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT-NBR 8802:2019. Concreto endurecido – Determinação da velocidade de propagação de onda ultra-sônica. 2019. 8p.

BRITISH STANDARDS INSTITUTION. BS EN 17655. Conservation of cultural heritage - Determination of water absorption by contact sponge method. British Standards Limited, Londres. 2022. 13p. CASTRO, N.F. Pedras do Patrimônio da Cidade do Rio de Janeiro e Métodos de Diagnóstico para sua Conservação. 2024. 283 p. Tese (Doutorado)-Programa de Pós-graduação em Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).

CASTRO, N.F., MANSUR, K.L., FRASCÁ, M.H.B.O.; SILVA, R.E.C. 2021, 'A heritage stone of Rio de Janeiro (Brazil): the Facoidal gneiss', Episodes, v. 44, no. 1, pp. 59-74, 2021. <https://doi.org/10.18814/epiugs/2020/0200s13>.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. DIN EN 15801 Conservation of cultural property. Test methods. Determination of water absorption by capillarity, Beuth Verlag GmbH, Berlin. 2009, 11 p.

EHLING, A., KAUR, G., JACKSON, P.N.W., CASSAR, J., DEL LAMA, E.A., HELDAL, T. The first 55 IUGS Heritage Stones. IUGS Subcomission on Heritage Stones, 2024.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION – CEN. EN 15801. Conservation of cultural property - Test methods – Determination of water absorption by capillarity. 2009. 11 p. EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION – CEN. EN 16302. Test Methods. Measurement of water absorption by pipe method. European Standard. 2013. 15 p.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. CEN-EN15886 Conservation of cultural property - Test methods - Colour measurement of surfaces, CEN, Bruxelas. 2010. 11p.

FRASCÁ, M.H.B.O. Estudos Experimentais de Alteração Acelerada em Rochas Graníticas para Revestimento. Instituto de Geociências. 2003. 263 p. Tese (Doutorado) Universidade de São Paulo. São Paulo (Brasil).

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 16859-1 - Metallic materials – Leeb hardness test – Part 1: Test method. ISO, 2015.

MANSUR, K.L.; CARVALHO, I.S.; DELPHIM, C.F.M.; BARROSO, E.V. O Gnaiss Facoidal: a mais Carioca das Rochas. Anuário do Instituto de Geociências. v. 31, 2/2008, p. 9-22.

MELLO, B.B.; CERQUEDA, M.L.A.; RIBEIRO, R.C.C.; CASTRO, N.F. Estudo dos Efeitos do Fogo no Gnaiss Facoidal do Pedestal do Monumento a Pedro Álvares Cabral. In: XXXII Jornada de Iniciação Científica e VIII Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. 2024. 5p

RODRIGUES, J.D., PINTO, A.P.F. Consolidação de Calcários muito Porosos, problemas e perspectivas de solução. Geonomos. v.24. n.2. 2016. 202-208p. doi: 10.18285/geonomos.v24i2.884

SANTOS, K.O., CASTRO, N.F. CONCEIÇÃO, M.N., CERQUEDA, M.L.A. Aplicação e Análise da Eficácia de Consolidantes em Amostras de Leptinito do Mosteiro de São Bento previamente Alteradas em laboratório. In: XXXII Jornada de Iniciação Científica e VIII Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. 2024. 131-136 p.