

VIII Jornada PCI ANAIS

30 e 31 de outubro de 2019

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral
Rio de Janeiro - RJ

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Jair Messias Bolsonaro

Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES

Marcos Cesar Pontes

Ministro de Estado da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações

Julio Francisco Semeghini Neto

Secretário-Executivo

Gerson Nogueira Machado de Oliveira

Subsecretário de Unidades Vinculadas

Cesar Augusto Rodrigues do Carmos

Coordenador-Geral de Unidades de Pesquisa

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Fernando Antonio Freitas Lins

Diretor

Gustavo Silva Menezes

Coordenador de Administração - COADM

Robson de Araújo D'Ávila

Coordenador de Planejamento, Gestão e Inovação - COPGI

Claudio Luiz Schneider

Coordenador de Processamento e Tecnologias Mineraias - COPTM

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA

Francisco Wilson Hollanda Vidal

Coordenador do Núcleo Regional do Espírito Santo - CONES

José Antônio Pires de Mello

Coordenador de Análises Mineraias - COAMI

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

**VIII JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO
INSTITUCIONAL**

Inovação para a Competitividade da Indústria Mineral

ANAIS

Apresentação Oral

Volume I

Rio de Janeiro, 30 e 31 de outubro de 2019

Copyright © 2019 CETEM/MCTIC

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

COMISSÃO DA VIII JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO INSTITUCIONAL

Organizadora e Editora

Dra. Marisa Bezerra de Mello Monte

Comissão PCI/CETEM

Marisa Bezerra de Mello Monte - Presidente
Robson Araújo D'Ávila - Coordenador do Programa
Arnaldo Alcover Neto - Membro
Ysrael Marrero Vera - Membro
Herywelton Antonio Vilela da Mata - Membro

COMISSÃO AVALIADORA INTERNA

Adelson Antônio de Castro - CETEM (Presidente)
Danielle Andrade Pimental - CETEM
Diogo Simas Bernardes Dias - CETEM
Marta Duarte da Fonseca de Albuquerque – ITV/CETEM
Sandy Sampaio Videira - CETEM

COMISSÃO AVALIADORA EXTERNA

Júlio Carlos Afonso - UFRJ (Coordenador)
Fabiano Richard Leite Faulstich - MN/UFRJ
Irineu Antônio Schadach de Brum - UFRGS
Roberto Ribeiro de Avillez - PUC-Rio
Thiago Cesar de Souza Pinto - ITV/VALE

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

CATALOGAÇÃO NA FONTE

Ana Maria Silva Vieira de Sá
CRB7 3982

Informações:

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

Jornada do Programa de Capacitação Institucional (8.: 2019: Rio de Janeiro)
Anais da VIII Jornada do Programa de Capacitação Institucional – PCI / Marisa
Bezerra de Mello Monte (Coord.). __Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2019.
2. v. -: il. (Série Programa de Capacitação Institucional, 8).
1. Pesquisa Científica. 2. Ciência e Tecnologia. I. Centro de Tecnologia Mineral.
II. Monte, Marisa Bezerra de Mello (Coord.). III. Título. IV. Série.

ISBN 978-85-8261-116-6

CDD- 001.4

APRESENTAÇÃO

A Jornada do Programa de Capacitação Institucional (JPCI) do CETEM é um evento de caráter técnico-científico e passou a ser realizado anualmente em 2015. Tem como objetivo apresentar e divulgar, à comunidade científica, parceiros e empresas os projetos em desenvolvimento por bolsistas do CETEM, que são pesquisadores do Programa.

O CETEM realizou, nos dias 30 e 31 de outubro, a oitava edição da JPCI e ora apresentamos os Anais da VIII Jornada do Programa de Capacitação Institucional do CETEM. O evento teve início às 9h, com a abertura do Diretor do CETEM, Fernando Lins e apresentação da comissão de avaliação interna, na sala Prof. Dias Leite, na sede do CETEM, no Rio de Janeiro.

Essa jornada foi promovida pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM-RJ) no auditório principal Professor Roberto Villas-Bôas (apresentações orais) e no hall principal do CETEM-RJ (seções pôsteres). São 36 trabalhos científicos abrangendo as mais diversas áreas do conhecimento relacionadas ao tratamento, beneficiamento e caracterização química e mineralógica de minérios e de rejeitos da mineração, hidrometalurgia e bioprocessos, diagnósticos da mineração (avaliação do ciclo de vida e toxicologia), tecnologias ambientais e tecnologias para o desenvolvimento sustentável.

Durante a VIII JPCI, as pesquisas realizadas pelos bolsistas DTI de nível A, B e C do CETEM foram divulgadas à comunidade na forma de 18 comunicações orais públicas. Uma comissão de avaliação externa composta por: Prof. Júlio Carlos – UFRJ (Presidente), Fabiano Richard Leite Faulstich (Museu Nacional /UFRJ), Irineu Antônio Schadach de Brum (UFRGS), Roberto Ribeiro de Avillez (PUC-Rio) e Thiago Cesar de Souza Pinto (ITV/VALE).

Os bolsistas DTI de nível D e E apresentaram suas pesquisas em 18 pôsteres. Uma comissão de avaliação interna do CETEM composta pelos pesquisadores: Adelson Antônio de Castro (Presidente), Danielle Andrade Pimentel, Diogo Simas Bernardes Dias, Marta Duarte da Fonseca de Albuquerque e Sandy Sampaio Vieira selecionaram dois destaques entre os trabalhos apresentados em forma de pôster por bolsistas com graduação e técnicos de nível médio.

Os melhores trabalhos da VIII JPCI/CETEM de acordo com a banca avaliadora externa foram:

➤ Destaque Tecnológico

"NORMATIZAÇÃO DE ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA PARA ROCHAS AGLOMERADAS", apresentado por Abiliane de Andrade Pazeto e supervisionado por Francisco Hollanda.

➤ Destaque Científico

"AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE DE ELEMENTOS TERRAS RARAS PARA DIFERENTES BIOINDICADORES", apresentado por Tamine M. Roldão e supervisionado por Silvia Egler.

Os melhores trabalhos da VII JPCI/CETEM de acordo com a banca avaliadora interna foram:

➤ Destaque entre os Graduados

"ESTUDO DE AVALIAÇÃO DOS DEPRESSORES UTILIZADOS NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIOS DE FERRO E DE FOSFATO POR MEIO DE MODELAGEM MOLECULAR", apresentado por Lucas Andrade Silva e supervisionado por Julio Guedes.

➤ **Destaque entre os Técnicos**

"LEVANTAMENTO DE RESÍDUOS E REJEITOS E O POTENCIAL DE DIVERSIFICAÇÃO DE PRODUTOS DA ATIVIDADE MINERAL NA REGIÃO CENTRO-OESTE PARA AGROMINERAIS", apresentado por Patrick dos Santos Alves e supervisionado por Marisa Monte.



A comissão PCI/CETEM e a diretoria do CETEM parabenizam a todos os envolvidos pela dedicação e pelos excelentes trabalhos apresentados.

Fernando A. Freitas Lins
Diretor do CETEM

Marisa Bezerra de Mello Monte
Presidente da Comissão PCI/CETEM

SUMÁRIO

Apresentação Oral Volume I

Normatização de ensaios de caracterização tecnológica para rochas aglomeradas <i>Abiliane de Andrade Pazeto</i>	9
Reologia aplicada ao desaguamento de polpas minerais para a produção de rejeitos espessados e pastosos <i>Bruna Camara Trampus</i>	17
Estudos de caracterização tecnológica e de concentração de minério de ferro <i>Danielle Andrade Pimentel</i>	24
Produção de exopolissacarídeos (EPS) por <i>Paenibacillus</i> sp. visando aplicação biotecnológica <i>Diogo Simas Bernardes Dias</i>	31
Concreto celular com Ecofiler de resíduos de mármore e granito <i>Fábio Conrado de Queiróz</i>	38
Construção e aperfeiçoamento da base de informações do CETEM/MCTIC, para a aplicação dos indicadores dos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) na mineração. <i>Fernando Ferreira de Castro</i>	46
Avaliação do ciclo de vida da produção de areia, brita e agregados reciclados para a construção civil <i>José Luis Saravia Ocharán</i>	54
Avaliação de riscos à saúde humana e ecológicos por rompimento da Barragem I da Vale em Brumadinho-MG <i>Lillian Maria Borges Domingos</i>	62
Caracterização química do depósito da mina de Pitinga para apoio ao processamento e extração dos elementos terras-raras <i>Lucas Barros Maia</i>	69
Caracterização tecnológica de materiais cerâmicos produzidos por empresas do estado do Espírito Santo <i>Mariane Costalonga de Aguiar</i>	77
Generalização do filtro de médias não locais para o processamento de imagens coloridas multicamadas <i>Nancy Baygorrea</i>	84
Estudos cinéticos e dinâmicos da bissorção de La e Sm <i>Nice de Vasconcelos Coimbra</i>	92
Avaliação da recuperação de diamantes do resíduo de serragem em teares multifio <i>Phillipe Fernandes de Almeida</i>	99
Mineração Urbana para a gestão de equipamentos eletroeletrônicos: Avaliações preliminares para a aplicação dos ODS <i>Renata da Costa Barreto</i>	106
Desenvolvimento de tecnologias de separação para a produção dos óxidos de terras-raras empregados na produção de ímãs permanentes <i>Renata Maria de Freitas</i>	113
Metodologias disponíveis para cálculo do traço das argamassas históricas <i>Rosana Elisa Coppedê Silva</i>	120
Avaliação da toxicidade de Elementos Terras Raras para diferentes bioindicadores <i>Tamine Martins Roldão</i>	128
Determinação de elementos traços por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, com e sem amostrador por ablação a laser <i>Wiler Batista da Silva Junior</i>	136

SUMÁRIO

Apresentação Poster Volume II

Rota de processo para produção de cloreto de lítio a partir do espodumênio <i>Camila Prestes Pinto</i>	144
Avaliação do efeito da granulometria na flotação de carbonatos de um minério de pirocloro <i>Carlos Henrique B. Joaquim</i>	151
Caracterização mineralógica e tecnológica de cobalto como subproduto de minérios de níquel laterítico <i>Edivaldo da Conceição Silva</i>	158
Estudos de concentração de minérios de fostato brasileiros <i>Ernande João A. dos Santos</i>	163
Obtenção de terras-raras a partir do pó fosfórico de lâmpadas esgotadas <i>Fábio dos S. Gonçalves</i>	170
Determinação de cloreto em amostras de água por turbidimetria e potenciometria com eletrodo íon seletivo: otimização dos parâmetros instrumentais para o método turbidimétrico <i>Fábio Silva da Costa</i>	176
Influência da agregação de partículas no desaguamento de rejeitos minerais e na qualidade da água de reuso <i>Guilherme C. Moreira</i>	182
Determinação de FeO e Fe₂O₃ total em amostras de minério de ferro por espectrometria de fluorescência de raios-X <i>Jaqueline Veloso de Oliveira</i>	189
Aprimoramento do sistema de gestão da qualidade no LEMA – Laboratório de especificação de mercúrio ambiental <i>Jéssica Zickwolf Ramos</i>	196
Estudos de tecnologias hidrometalúrgicas para minérios de terras-raras: Lixiviação sequencial alcalina-clorídrica seletiva de elementos de terras-raras a partir de um concentrado de monazita <i>João Victor de Moraes Silva</i>	203
Estudo de avaliação dos depressores utilizados na flotação de minérios de ferro e de fosfato por meio de modelagem molecular <i>Lucas Andrade Silva</i>	210
Avaliação da digestão ácida de minério de ferro em forno de micro-ondas para a especificação de ferro <i>Lucilene Santana de Oliveira</i>	217
Ação das intempéries em quartzitos que foram limpos com ácido oxálico <i>Michelle Teixeira C.C. dos Santos</i>	224
Levantamento de resíduos e rejeitos e o potencial de diversificação de produtos da atividade mineral na região centro-oeste para agrominerais <i>Patrick dos Santos Alves</i>	232
Processamento de amostras de rochas para o desenvolvimento de materiais de referência de remineralizadores de solo <i>Roberto Lustosa Pereira</i>	239
Substituição do tetraborato de lítio utilizado na etapa de fusão de amostras geológicas pelo ácido bórico <i>Sônia da Silva</i>	246
Estudo de flotação em coluna para concentração de apatita em minérios de fosfatos brasileiros <i>Stéphanie Oliveira Moura e Sá</i>	252
Pré-normatização do ensaio de polimento de rochas ornamentais no simulador de polimento S-PRO <i>Victor Moza Ponciano</i>	259
Extração de terras-raras a partir de minerais fosfatados: avaliação de processos para uma amostra da Mina de Pitinga-AM <i>Willen Rodrigues Braz da Silva</i>	267

Normatização de ensaios de caracterização tecnológica para rochas aglomeradas

Standardization of technological tests for agglomerated stones

Abiliane de Andrade Pazeto

Bolsista PCI, Tecnóloga em Rochas Ornamentais, D.Sc.

Francisco Wilson Hollanda Vidal

Supervisor, Engenheiro de Minas, D.Sc.

Resumo

O emprego das rochas aglomeradas na construção civil cresce a cada ano, o que torna fundamental a realização de ensaios de caracterização tecnológica para embasar seu correto uso. Como no Brasil ainda não existem metodologias de ensaios específicas para esses materiais, o Núcleo Regional do Espírito Santo vem desenvolvendo um estudo pré-normativo, no intuito de submeter futuramente à ABNT propostas de normas de caracterização tecnológica para rochas aglomeradas. O objetivo deste trabalho foi realizar ensaios de índices físicos, resistência à flexão e resistência química com base no pacote de normas europeu 14617 e estimar a incerteza da medição desses ensaios. Foram calculadas as incertezas padrão, bem como as incertezas combinadas e expandida utilizando fator de abrangência para níveis de confiança de 95%. Com exceção do ensaio de resistência química, que será repetido numa nova abordagem, os resultados mostraram incertezas expandidas com valores bastante baixos em relação às médias de cada ensaio, validando a metodologia utilizada.

Palavras chave: rochas aglomeradas, caracterização tecnológica, incerteza da medição.

Abstract

The use of agglomerated stones in civil construction grows every year, which makes it essential performing technological characterization tests to support its correct use. As there are no specific standards test for these materials in Brazil, the Regional Nucleus of Espírito Santo has been developing a pre-normative study, in order to propose to ABNT standards for technological characterization of agglomerated stones in the future. The objective of this study was to perform physical indices, flexural strength and chemical resistance tests based on the European standard 14617 and estimate their uncertainty measurement. The standard uncertainties of each test were calculated as well as the combined and expanded uncertainties using a coverage factor for a 95% confidence level. Excepting the chemical resistance test, which will be repeated using a different approach, the results showed expanded uncertainties with very low values in relation to the mean of each test, validating the methodology used.

Key words: agglomerated stones, technological characterization, uncertainty measurement.

1. Introdução

As rochas aglomeradas, ou rochas artificiais como denominadas comercialmente, tornaram-se a principal concorrente das rochas naturais no acabamento de obras civis. Como reflexo da grande aceitação comercial e do aumento na demanda, em 2018 as importações brasileiras de aglomerados somaram US\$ 44,5 milhões e 64 mil toneladas, ultrapassando as importações de rochas naturais (CHIODI FILHO, 2019). Além disso, o Brasil já possui duas fábricas nacionais de rochas aglomeradas e o país passou a exportar o produto.

Como materiais de construção, torna-se imprescindível a realização de ensaios de caracterização tecnológica a fim de conhecer suas propriedades físico-mecânicas e químicas, além de comprovar se as mesmas atendem ao desempenho necessário em serviço. Dado o fato de a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ainda não dispor de metodologias de ensaios específicas para rochas aglomeradas, o Núcleo Regional do Espírito Santo (NRES/CETEM) vem desenvolvendo um estudo pré-normativo com base no pacote de normas europeu EN 14617, no intuito de submeter futuramente à ABNT propostas de normas de caracterização tecnológica para esses materiais.

A realização de um estudo pré-normativo pressupõe um memorial de cálculo de incerteza da medição. Isso porque em todo ensaio ou medição existe um erro, mesmo que mínimo. Este erro corresponde à diferença entre o valor medido e o valor verdadeiro, que é desconhecido. Os erros surgem devido a imperfeições nos meios de medição ou imperfeições na caracterização do mensurando, e ainda devido às grandezas de influência externa. Por sua vez, a incerteza da medição é um parâmetro não negativo que, baseado nas informações experimentais, caracteriza a faixa de dispersão dos valores atribuídos ao mensurando (VIM, 2012). Como um resultado de medição nada mais é do que meramente uma estimativa do valor verdadeiro do mensurando, a incerteza torna-se necessária para expressar o grau de dúvida associado ao resultado da medição. Calcular essa incerteza é essencial para validar um ensaio, principalmente quando se trata de um estudo pré-normativo, pois é ela que permite conhecer se os intervalos dos resultados dos ensaios são aceitáveis, bem como se a metodologia utilizada é confiável.

Adicionalmente, apresentar o resultado de um ensaio acompanhado da incerteza de medição torna-se um diferencial competitivo, pois o cliente tende a buscar o laboratório que tenha melhor qualidade na sua medida e, portanto, a menor incerteza (REDE METROLÓGICA RS, 2013).

2. Objetivo

Realizar, com base no pacote de normas europeu EN 14617, ensaios de densidade aparente, absorção d'água, resistência à flexão e resistência química, estimar a incerteza da medição desses ensaios e sugerir adaptações na metodologia a fim de desenvolver normas brasileiras específicas para rochas aglomeradas.

3. Material e Métodos

Os ensaios de caracterização tecnológica foram realizados no Laboratório de Caracterização Tecnológica de Rochas Ornamentais – LABRO/NRES. Utilizaram-se duas rochas aglomeradas produzidas no norte do estado do Espírito Santo, comercialmente denominadas Branco Aldan e Branco Galaxy (Figura 1). Ambas são compostas por quartzo em uma ampla faixa granulométrica e resina poliéster como aglutinante.

Quando se trata de estudo experimental sem dados anteriores, como o caso deste trabalho, a literatura estatística indica um tamanho de amostra de $n > 30$ (TRIOLOLA, 1999), o que foi adotado para todos os ensaios.

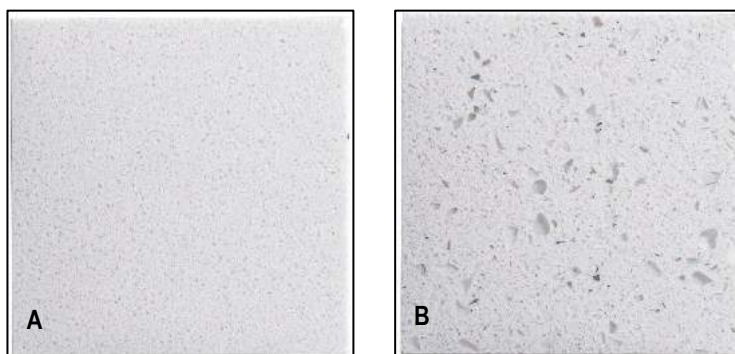


Figura 1. Rochas aglomeradas estudadas: (A) Branco Aldan e (B) Branco Galaxy.

A determinação da densidade aparente e absorção d'água dos materiais foi realizada com 35 corpos de prova em uma balança Marte Científica, modelo AD 2000, seguindo a norma EN 14617-1 (AENOR, 2013). Por uma questão de disponibilidade de amostras, as dimensões dos corpos de prova utilizados foram de 50x50x30 mm, ao invés dos 100x100x10 mm especificados pela norma.

O ensaio de resistência à flexão seguiu as diretrizes da EN 14617-2 (AENOR, 2008). Utilizaram-se 45 corpos de prova nas dimensões de 200x50x30 mm. O ensaio foi executado numa prensa hidráulica Forney, modelo F-502F-CPILOT, com capacidade de 50 kN e taxa de carregamento de 0,25 MPa/s.

Para a determinação da resistência química utilizaram-se 50 placas de 120 x 120mm, as quais foram expostas a soluções aquosas de hidróxido de potássio (NaOH, 50% v/v) e ácido clorídrico (HCl, 50% v/v) por 1 e 8h de acordo com a norma EN 14617-10 (AENOR, 2012). O brilho da superfície das amostras foi medido antes e após o ataque químico com um medidor de brilho e cor marca BYK, modelo Spectro-guide, em um ângulo de incidência de 60°.

A estimativa da incerteza da medição dos ensaios seguiu os cálculos do Guia para a Expressão da Incerteza de Medição (INMETRO, 2012). As incertezas padrão $u(x)$ correspondentes às medições são classificadas como "Tipo A", enquanto as associadas à calibração dos equipamentos e instrumentos como "Tipo B". O método de avaliação "tipo A" foi caracterizado pela realização de repetidas medições (n) e pelo cálculo do desvio padrão experimental (s) dos resultados obtidos (Equação 1):

$$u(x) = s(\bar{x}) = \frac{s(x)}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

Já para o método do "tipo B" foi necessário utilizar as incertezas expandidas (U_p) que se encontram nos certificados de calibração, transformando-as em incerteza padrão $u(x_i)$ (Equação 2), onde k representa o fator de abrangência usado como multiplicador da incerteza padrão.

$$u(x_i) = \frac{U_p}{k} \quad (2)$$

A incerteza combinada (u_c) (Equação 3) corresponde ao somatório dos produtos entre as incertezas padrão $u(x_i)$ tipo A e B e seus respectivos coeficientes de sensibilidade (c_i). Cada produto é denominado contribuição da incerteza (u_i). Os coeficientes de sensibilidade são obtidos através das derivadas parciais do mensurando (y) em relação a cada variável das equações de medição dos ensaios. Por fim, obteve-se a incerteza expandida (U) (Equação 4) aplicando um fator de abrangência $k=2$ para um nível de 95% de confiança.

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i^2 u^2(x)} = \sqrt{\sum_{i=1}^n u_i^2(y)} \quad (3)$$

$$U = k u_c \quad (4)$$

4. Resultados e Discussão

A Tabela 1 sumariza os resultados dos ensaios de caracterização tecnológica para as duas rochas aglomeradas estudadas. De forma geral, todos os ensaios apresentaram bons resultados, com amplitude de valores semelhantes a outras rochas aglomeradas consultadas no mercado (COSENTINO, 2018).

Tabela 1. Resultados dos ensaios de caracterização tecnológica para as rochas estudadas.

	Branco Aldan		Branco Galaxy	
	\bar{x}	s	\bar{x}	s
Densidade (kg/m ³)	2409	1,08	2375	1,35
Absorção d'água (%)	0,05	0,01	0,06	0,01
Resistência à flexão (MPa)	56,3	2,55	41,3	3,22
Resistência química ($\Delta\%$)				
HCl (1h)	13,5	3,78	9,5	4,21
NaOH (1h)	6,5	2,04	11,5	4,24
HCl (8h)	22,7	4,39	13,1	3,89
NaOH (8h)	9,8	3,17	15,5	5,95

\bar{x} - média; **s**- desvio padrão.

Em relação aos ensaios de densidade e absorção d'água, mesmo usando corpos de prova com dimensões distintas das recomendadas pela norma, os valores obtidos estão consoantes com os encontrados por Pazeto & Vidal (2018), inclusive para o desvio padrão. Por sua vez, a considerável dispersão nos resultados de variação de brilho após ataque químico pode refletir tanto a heterogeneidade intrínseca do material, principalmente para o Branco Galaxy, quanto uma lacuna do método de medição do brilho. Conforme a norma, as medidas antes e após o ensaio são feitas numa área e não em pontos específicos, ficando sujeitas à imprecisão.

A Tabela 2 apresenta o resultado completo da medição de cada ensaio, enquanto as Figuras 2 a 6 ilustram as contribuições de cada variável para a estimativa da incerteza. Com exceção do ensaio de resistência química, observa-se que as incertezas expandidas apresentaram valores baixos em relação às médias de todos os ensaios, o que aponta para a confiabilidade da metodologia europeia utilizada, e o potencial para embasar o desenvolvimento das normas brasileiras para rochas aglomeradas.

Tabela 2. Resultado da medição dos ensaios de caracterização tecnológica.

	Branco Aldan			Branco Galaxy		
	\bar{x}	$\pm U$	k	\bar{x}	$\pm U$	k
Densidade (kg/m ³)	2409	0,51	2,02	2375	0,58	2,03
Absorção d'água (%)	0,05	0,007	2,01	0,06	0,007	2,01
Resistência à Flexão (MPa)	56,3	1,16	2,01	41,3	1,48	2,01
Resistência Química (%)						
HCl (1h)	13,5	3,0	2,00	9,5	2,9	2,00
NaOH (1h)	6,5	2,6	2,00	11,5	2,9	2,00
HCl (8h)	22,7	3,5	2,00	13,1	2,9	2,00
NaOH (8h)	9,8	2,8	2,00	15,5	3,4	2,02

\bar{x} - média, U - incerteza expandida, k - fator de abrangência

Nas incertezas do ensaio de densidade (Figura 1), observa-se que a repetibilidade da própria densidade (ρ) foi a que mais contribuiu para o valor da incerteza combinada, pois envolve a relação das três massas, as quais refletem a variabilidade natural das rochas estudadas. Mesmo utilizando o mesmo equipamento, e envolvendo duas grandezas iguais (massas seca e saturada), a balança contribuiu mais para a incerteza do ensaio de absorção d'água (Figura 3) devido às derivadas parciais para o cálculo das contribuições serem distintas para esses ensaios.

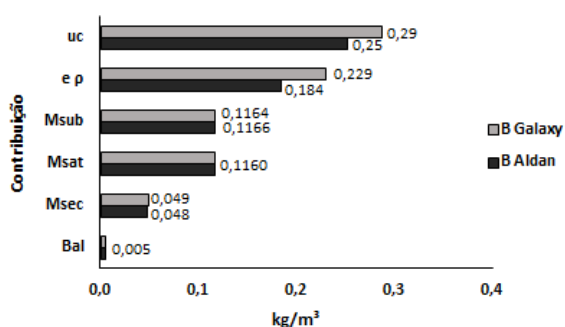


Figura 2. Contribuições para a incerteza do ensaio de densidade: **Bal**- Balança, **Msec**- massa seca, **Msat**- massa saturada, **Msub**- massa submersa; **eρ**- repetibilidade densidade e **uc**- incerteza combinada.

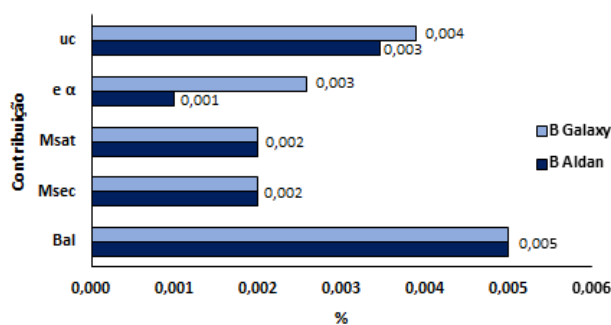


Figura 3. Contribuições para a incerteza do ensaio de absorção d'água: **Bal**- Balança, **Msec**- massa seca, **Msat**- massa saturada, **eα** - repetibilidade absorção d'água e **uc**- incerteza combinada.

Quanto ao ensaio de resistência à flexão (Figura 4), claramente a maior contribuição vem da repetibilidade das cargas de ruptura dos corpos de prova (F). A norma do ensaio indica uma taxa de carregamento constante de 0,25 MPa/s, no entanto a máquina de ensaio não é automática, sendo esse controle de carga efetuado com uma válvula manual. Assim, mesmo que a máquina por si só apresente incertezas baixas (Maq), a mão do operador influenciará no resultado final. A variabilidade intrínseca das amostras também influencia na dispersão dos valores.

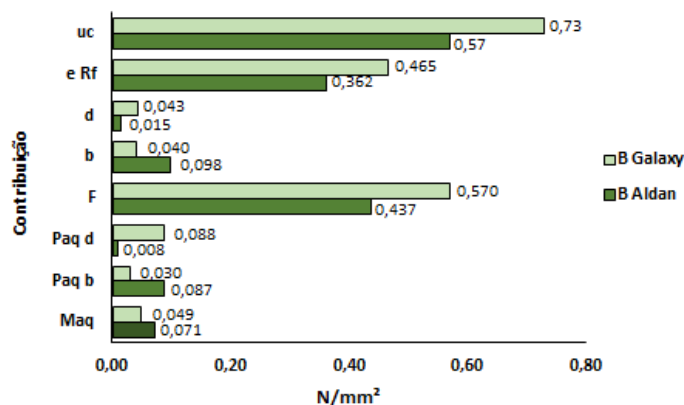


Figura 4. Contribuição para a incerteza do ensaio de resistência à flexão: **Maq**-máquina de ensaio; **Paq b**-paquímetro para a largura; **Paq d**-paquímetro para a espessura; **F**-carga de ruptura; **b**-largura; **d**-espessura; **R_f**-resistência à flexão; **uc**-incerteza combinada.

Por sua vez, a determinação da resistência química foi o ensaio que apresentou as maiores incertezas em relação às médias dos resultados (Figuras 5 e 6). Neste caso, observa-se que o medidor de brilho (Gi) em si já apresenta uma grande contribuição para a incerteza, quando comparado aos diferentes instrumentos de medição utilizados nos outros ensaios. Esse valor ainda é multiplicado aos coeficientes de sensibilidade do brilho inicial (Gi) e final (Gf), gerando contribuições ao redor de 1% para ambas medidas e para os dois materiais. Como mencionado anteriormente, além da variabilidade natural do material, a imprecisão quanto ao local das medidas de brilho inicial e final pode influenciar na dispersão dos resultados.

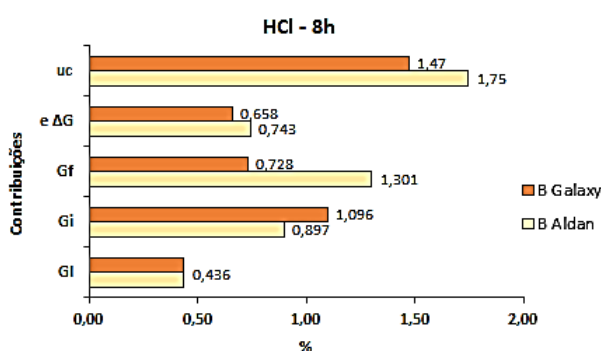


Figura 5. Contribuições para a incerteza do ensaio de resistência química ao HCl: **GI**- glossmeter, **Gi**-brilho inicial, **Gf**- brilho final; **eΔG**- repetibilidade variação do brilho e **uc**- incerteza combinada.

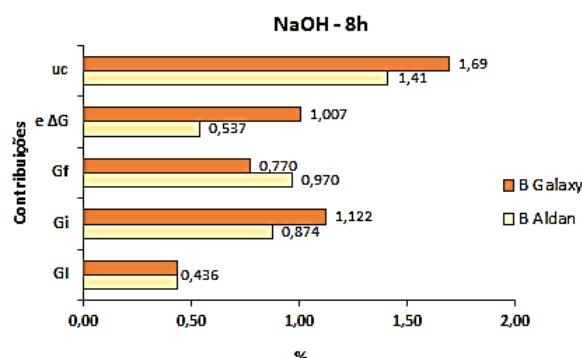


Figura 6. Contribuições para a incerteza do ensaio de resistência química ao NaOH: **GI**- glossmeter, **Gi**- brilho inicial, **Gf**- brilho final; **eΔG**- repetibilidade variação do brilho e **uc**- incerteza combinada.

5. Conclusão

Com exceção do ensaio de resistência química, a estimativa das incertezas expandidas de todos os ensaios realizados demonstrou valores bastante baixos, validando a metodologia europeia para as rochas aglomeradas estudadas nesta fase pré-normativa. As etapas futuras dessa pesquisa preveem cálculo para redução do tamanho de amostra e estudos de reprodutibilidade antes da redação da norma brasileira.

As incertezas associadas à repetibilidade (tipo A) tiveram maior influência nos resultados das medições do que os equipamentos utilizados (tipo B), exceto para o ensaio de resistência química. A fim de minimizar a incerteza desse ensaio, pode-se repeti-lo utilizando um molde vazado para restringir a área das medidas de brilho inicial e final.

Em relação à determinação da densidade e absorção d'água, sugere-se reduzir a dimensão dos corpos de prova, conforme demonstrado pelos resultados obtidos. Assim a espessura passa a coincidir com a das chapas comerciais de rochas aglomeradas, facilitando a obtenção de amostras.

6. Agradecimento

Ao CNPq pela bolsa concedida (300190/2019-0), aos técnicos do LABRO/NRES e à Guidoni Quartz.

7. Referências Bibliográficas

AENOR - ASSOCIACIÓN ESPAÑOLA DE NORMALIZACIÓN Y CERTIFICACIÓN. **UNE-EN 14617** - Piedra aglomerada. Métodos de ensayo. Parte 1: Determinación de la densidad aparente y la absorción de agua, 2013.

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

_____. **UNE-EN 14617** - Piedra aglomerada. Métodos de ensayo. Parte 10: Determinación de la resistencia química, 2012.

CHIODI FILHO, C. **Balanço das exportações e importações brasileiras de rochas ornamentais em 2018**. Disponível em: http://abirochas.com.br/wp-content/uploads/2018/06/Informes/Informe_01_2019_Balanco_2018.pdf. Acesso em: 26 de ago. 2019.

COSENTINO. **Technical Datasheet Silestone**, 2018. Disponível em: <https://mediaassets.cosentino.com/docs/file/7622F18C-6BA7-42FD-9D2E1145A3D55D01/silestone-technical-datasheet-fam-II-EN.pdf>. Acesso em 01 de jul. 2019.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Avaliação de Dados de Medição: Guia para expressão de incerteza de medição - GUM 2008**. Duque de Caxias, RJ: INMETRO/CICMA/SEPIM, 2012, 141 p.

PAZETO, A.A; VIDAL, F.W.H. **Estudo pré-normativo de ensaios de caracterização tecnológica para rochas aglomeradas**. VII Jornada do Programa de Capacitação Institucional – PCI/CETEM – Rio de Janeiro, p. 1-7, 2018.

REDE METROLÓGICA RS. RM68 – Incerteza de Medição: Guia prático do avaliador de laboratórios, 2013. Disponível em: https://redemetrologica.com.br/uploads/pages/15/1405816078_DOC_128.pdf. Acesso em: 13 de ago. 2019.

TRIOLA, M.F. **Introdução à Estatística**. 7a. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

VIM - Vocabulário Internacional de Metrologia. **Conceitos fundamentais e gerais e termos associados**. Duque de Caxias, RJ: INMETRO, 2012. 94p.

Reologia aplicada ao desaguamento de polpas minerais para a produção de rejeitos espessados e pastosos

Rheology applied to dewatering of mineral pulps to thickened tailings and paste production

Bruna Camara Trampus
Bolsista PCI, Eng^a. Química, M.Sc.

Sílvia Cristina Alves França
Supervisora, Eng^a. Química, D.Sc

Resumo

A disposição segura de rejeitos minerais é um grande desafio da atividade mineral rumo à maior sustentabilidade. O objetivo do trabalho foi estudar o desaguamento do rejeito do beneficiamento de minério de ferro com o intuito de melhorar a eficiência das operações de separação sólido-líquido, como a agregação e espessamento, e conseqüentemente, a estabilidade para disposição em barragens de rejeitos. Para tanto, fez-se uso do polímero Magnafloc 5250 como floculante, variando a dosagem até 120 g/t e, com e sem etapas de coagulação com $Al_2(SO_4)_3$. A eficiência da separação sólido-líquido foi analisada por meio das medidas de velocidade de sedimentação e turbidez do sobrenadante, e a consistência do sedimento por ensaios reológicos com a geometria Vane e *slump test*, a fim de obter informações sobre tensão limite de escoamento e percentagem de abatimento do rejeito adensado. Os resultados mostram que o polímero é eficiente na agregação/sedimentação das partículas, produzindo rejeitos espessados com $\tau_0 = 600$ Pa.

Palavras chave: rejeitos espessados, minério de ferro, desaguamento, tensão limite de escoamento, disposição de rejeitos.

Abstract

Safe disposal of mineral tailings is a major challenge of mining activity towards greater sustainability. The objective of this work was to study the iron ore tailings, with the purpose of promoting greater efficiency in solid-liquid separation operations, aiming a safe and stable tailing disposal. For this, it was used the polymer Magafloc 5250 with flocculant, with dosages up to 120 g/t, with and without previous coagulation with $Al_2(SO_4)_3$. The solid-liquid separation efficiency was analyzed by measurements of settling rate and turbidity of the overflow, and the sediment consistency by rheological tests with the vane rotor and slump test, in order to obtain information about yield stress and slump height of the thickened tailings. The results show that the polymer is efficient in particles aggregation/sedimentation, producing thickened tailings with $\tau_0 = 600$ Pa.

Key words: thickened tailings, iron ore, dewatering, yield stress, tailings disposal.

1. Introdução

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de minério de ferro. Em 2017, os minerais metálicos responderam por 80% da produção mineral brasileira, com expressiva participação do ferro, sendo a produção nacional bruta de 585×10^6 t de minério de ferro, e 450×10^6 t do beneficiado, e representou a maior produção mineral nacional nos últimos anos (ANM, 2019; IBRAM, 2019).

O minério de ferro tem extrema importância na indústria mineral brasileira, apresentando impacto relevante na economia nacional. Contudo, a mineração pode gerar impactos sociais e ambientais negativos, principalmente com relação à disposição dos rejeitos, como os desastres que ocorreram nas barragens de minério de ferro em Mariana e Brumadinho, Minas Gerais em 2015 e 2019, respectivamente. O gerenciamento dos rejeitos minerais necessita de uma gestão ambiental cuidadosa, pois detêm como um dos maiores problemas o alto volume de água nas barragens convencionais. Assim, um descarte adequado de rejeitos deve considerar idealmente a minimização da água, a qual deverá ser recirculada para algumas etapas do beneficiamento.

Para aumentar a eficiência dos processos de separação sólido-líquido e melhorar a eficácia do desaguamento, visando não somente a fase sólida, mas também a recuperação de água de processo, há necessidade de técnicas de agregação de partículas, como a coagulação e a floculação. Diversas variáveis como pH da polpa, reagentes utilizados, distribuição granulométrica e porcentagem de sólidos influenciam na agregação das partículas e formação dos flocos, e por consequência na separação sólido-líquido. O pH afeta a carga superficial das partículas sólidas, a ionização do polímero utilizado, e conseqüentemente, as forças atrativas ou repulsivas para aglomeração das partículas (BALTAR, 2018; CHEN et al., 2003). A granulometria interfere diretamente na sedimentação, pois a velocidade de sedimentação é função direta do diâmetro da partícula, assim a presença de partículas de granulometria fina e coloidais dificulta o processo de separação sólido-líquido (BALTAR, 2018). O tipo de polímero utilizado como floculante influencia na interação polímero-partícula, e as características do polímero, na densidade dos flocos formados, maior ou menor quantidade de água intraflocular, com influência direta na sedimentação (BALTAR, 2018; CHEN et al., 2003; GREGORY e BARANY, 2011).

A reologia é uma ferramenta essencial para avaliar a produção de rejeitos espessados. Os fatores químicos, físicos e interfaciais influenciam na formação dos flocos e, por consequência, nas propriedades reológicas dos sedimentos, como viscosidade e a tensão limite de escoamento (τ_0) (SOFRÁ e BOGER, 2011). Portanto, tais fatores são cada vez mais explorados para potencializar a produção de sedimentos espessados e pastosos.

2. Objetivo

Estudar o desaguamento do rejeito de minério de ferro, por meio da caracterização reológica dos sedimentos formados após floculação/sedimentação, visando obter máxima taxa de sedimentação e mínima turbidez do sobrenadante, a fim de maximizar os benefícios ambientais com o reuso de água industrial e disposição de rejeitos adensados/pastosos, como a redução da probabilidade de acidentes envolvendo falhas nas barragens convencionais.

3. Material e Métodos

3.1. Materiais

O rejeito mineral é proveniente de uma usina de beneficiamento de minério de ferro, localizada no estado de Minas Gerais - Brasil. A polpa do rejeito de minério de ferro foi submetida a ensaios de floculação/sedimentação, utilizando como floculante o polímero Magnafloc 5250, fabricado pela Basf. Utilizou-se sulfato de alumínio, $Al_2(SO_4)_3$, como coagulante, a fim de reduzir a turbidez do sobrenadante após sedimentação.

3.2. Caracterização do material

A polpa do rejeito de minério de ferro foi caracterizada em termos de concentração inicial de sólidos (C_0), pH, distribuição granulométrica e densidade de carga superficial. A análise granulométrica do rejeito foi realizada por peneiramento a úmido em série de peneiras Tyler, e por espalhamento de luz no equipamento Mastersize 2000 – Malvern. As densidades de carga superficial do rejeito e do polímero foram determinadas no equipamento Zetasizer nano series – Malvern, na faixa de pH de 2 a 12, ajustado com soluções de KOH e HCl, e em eletrólito indiferente, KCl (0,01 M).

3.3. Sedimentação descontínua

As polpas foram floculadas em equipamento *jar test* (modelo Nova Ética 218-6) de acordo com o planejamento de experimentos apresentado na Tabela 1, com triplicata no ponto central para a determinação do erro experimental. A solução polimérica foi adicionada à polpa em suspensão, sob agitação de 300 rpm por 1 min, seguida por agitação lenta, a 150 rpm, por 2 min, para promover a mistura adequada e crescimento dos flocos, respectivamente. Em termos do número de adimensional de Camp, $C_1 = 33.000$ e $C_2 = 21.600$, respectivamente.

Tabela 1. Plano experimental fatorial completo a cinco níveis e uma variável.

	- 2	- 1	0	+ 1	+ 2
Dosagem de polímero (g/t)	0	30	60	90	120

O estudo da velocidade de sedimentação (V_{sed}) foi realizado em um espessador de pastas. Para tanto, após a etapa de floculação no *jar test*, 4 L de polpa floculada foram transferidas para o espessador permitindo medições de altura da interface sólido-líquido em relação ao tempo. O espessador é composto por um tubo de acrílico ($H = 1$ m e $D_{in} = 8,4$ cm), com oitos pontos de amostragem distribuídos uniformemente ao longo do tubo, e um cone com angulação de 45° , para facilitar a remoção do rejeito espessado.

O ensaio foi realizado durante 5h, e nos tempos de 1h e 3h, três alíquotas do sobrenadante foram coletadas e analisadas em termos de pH, turbidez e condutividade, em phmetro Digimed DM-22, turbidímetro Hach modelo 2100P e condutivímetro MS Tecnopon mCA-150, respectivamente. Visando menores valores de turbidez do sobrenadante, ajustou-se o pH para a faixa de 10 – 11 com a adição de cal e utilizou-se sulfato de alumínio, $Al_2(SO_4)_3$, na concentração de 0,2 g/L, como coagulante.

3.4. Caracterização dos rejeitos espessados

Ao término da etapa de sedimentação, o *underflow* foi coletado para análise de consistência segundo ensaios de abatimento *slump test* e reológicos. O teste de abatimento é utilizado para determinar a consistência de polpas minerais (BOGER, 2009; CLAYTON; GRICE e BOGER, 2003; TRAMPUS e FRANÇA, 2019). O procedimento experimental adotado para determinação do percentual de abatimento (%ABT) é o mesmo relatado por Trampus e França (2019), utilizando-se um cilindro em PVC, com $H = D_{in} = 2$ in.

A τ_0 foi determinada utilizando-se o reômetro RheoStress 1 da Haake, e o rotor vane. A metodologia experimental foi baseada nos estudos de Boger (2009, 2013) e Sofrá e Boger (2011), os quais relatam que a utilização do rotor Vane para determinação da τ_0 é aplicável às polpas minerais, pois minimiza os efeitos de sedimentação e deslizamento. Nesse estudo, a τ_0 foi obtida por duas técnicas: método direto, impondo-se uma baixa rotação constante, e por regressão, com base nos dados da curva de fluxo. No método direto, a tensão é avaliada em função do tempo, atingindo um valor de máximo, que é quando o material escoar, correspondendo a τ_0 . O ajuste dos dados da curva de fluxo foi realizado pelo modelo de Herschel-Bulkley ($\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$). No procedimento experimental, primeiramente, a τ_0 do sedimento foi analisada aplicando uma deformação constante de 1 rpm por 300 s, sendo referida como τ_0 estática. Após isso, o sedimento foi submetido a uma taxa de cisalhamento constante de 100 s^{-1} , por um período de 300 s, a fim de destruir a estrutura dos flocos e liberar a água contida. Esse sedimento tem seu ponto de fluidez referido como τ_0 dinâmica, e foi analisado por duas formas distintas: a primeira igual à anterior, e posteriormente, realizou-se uma curva de fluxo variando a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) de 100 a $0,01 \text{ s}^{-1}$, com 10 pontos por década, e um intervalo máximo de 5 min por ponto. A concentração de sólidos dos sedimentos (C_{sed}) foi determinada com a balança de umidade Ohaus MB23.

4. Resultados e Discussão

A polpa do rejeito de minério de ferro utilizada apresentou concentração inicial média de sólidos de $36,3 \pm 0,13\%$ (p/p), pH 6,5-7 e $d(0,9) = 0,027$ mm, sendo composto majoritariamente por partículas ultrafinas. O gráfico apresentado na Figura 1-A exibe os resultados de potencial zeta para o rejeito e o floculante estudados. Com relação ao rejeito, observa-se que em pH natural (pH 6,5-7) apresenta elevada densidade de carga aniônica, causando forte repulsão eletrostática entre as partículas sólidas, que em associação ao pequeno diâmetro, dificulta o processo de sedimentação natural e a separação sólido-líquido para produção dos rejeitos espessados (BALTAR, 2018). A base do polímero Magnafloc 5250 é poliácridamida aniônica com elevado peso molecular, e conforme pode ser observado na Figura 1-A, na faixa de pH natural, a densidade de cargas aniônicas do polímero é superior a do rejeito. O mecanismo de agregação prioritário das partículas com o floculante estudado é por formação de pontes, o qual ocorre com polímeros de alto peso molecular e mesma carga elétrica das partículas (BALTAR, 2018; GREGORY e BARANY, 2011).

Os valores da V_{sed} para a polpa do rejeito natural (sem floculante) e após floculação são apresentados na Tabela 2. Observa-se que, em comparação à polpa sem floculante, o aumento da dosagem de polímero proporciona crescimento da V_{sed} , e mesmo a menor dosagem de polímero (30 g/t) promove quase 400% de aumento da V_{sed} . Na Figura 1-B observa-se que a utilização do floculante resultou em até 92% de redução da turbidez do sobrenadante. Observa-se ainda que os resultados de V_{sed} e turbidez se reforçam, pois quanto maior a V_{sed} , menor a turbidez do sobrenadante, indicando que o polímero proporciona boa agregação das partículas. Contudo, destaca-se que para a dosagem de 120 g/t de polímero ocorreu o aumento da turbidez do sobrenadante, em comparação com a dosagem anterior, ou seja, a elevada densidade de carga aniônica promove o aumento da repulsão eletrostática entre as partículas finas, prejudicando a clarificação do sobrenadante (BALTAR, 2018). Observa-se, também na Figura 1, que apesar da utilização do floculante proporcionar acentuada redução da turbidez do sobrenadante, destaca-se que em todos os casos a turbidez ficou acima de 100 NTU (unidade nefelométrica de turbidez) e condutividade na faixa de 720 a 780 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Sendo assim, em relação a condutividade, não atende ao padrão de qualidade estabelecido pela Resolução CONAMA 357/2005 para reuso/descarte da água, daí a necessidade de uma etapa adicional do tratamento do efluente. O $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ apresentou elevada eficiência na coagulação das partículas finas do sobrenadante, proporcionando valores de turbidez inferiores a 100 NTU, em todas as condições estudadas, com aumento da condutividade para a faixa de 930 a 960 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

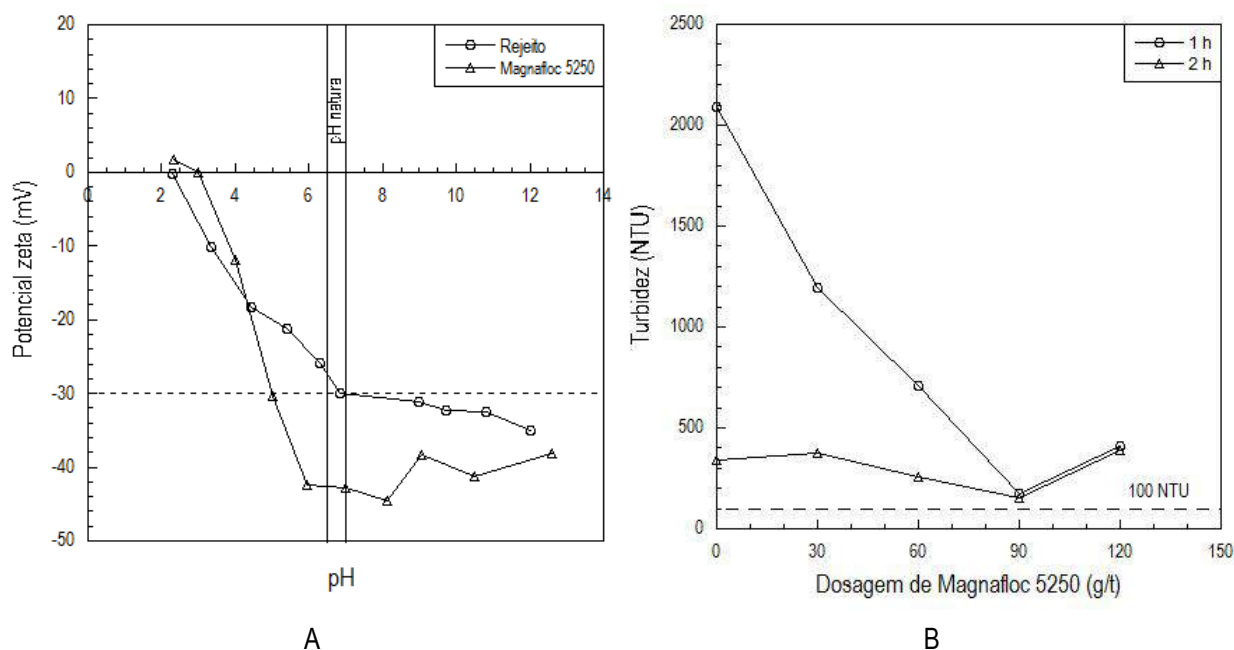


Figura 1. (A) potencial zeta dos materiais; (B) Turbidez após 1 e 3h de sedimentação.

Tabela 2. Dados de velocidade de sedimentação.

Dosagem do floculante (g/t)	0	30	60	90	120
V_{sed} (m/s)	$1,1 \times 10^{-5}$	$5,4 \times 10^{-5}$	$8,4 \times 10^{-5}$	$49,4 \times 10^{-5}$	$758,2 \times 10^{-5}$

A Figura 2-A exibe o teste de sedimentação para o rejeito floculado com 120 g/t de polímero, realçando a consistência do sedimento no *underflow*, e, além disso, expõe a ilustração do teste de abatimento nesse ponto experimental. Com relação aos ensaios reológicos, a Figura 2-B exibe os valores de tensão estática (pontos únicos) e dinâmica (curva fluxo) para os sedimentos floculados e espessados, evidenciando a dependência da tensão limite de escoamento, estática e dinâmica, com a dosagem do floculante (TRAMPUS e FRANÇA, 2019). É possível observar que a adição de floculante à polpa gera elevação da tensão de escoamento estática, porém os valores são similares para as dosagens de 60, 90 e 120 g/t. Os dados apresentados na Tabela 3 favorece a avaliação da influencia da adição do floculante no espessamento/consistência do rejeito. Observa-se, na Tabela 3, que o aumento da dosagem do floculante proporciona a formação de sedimentos mais consistentes, i. e., menor %ABT e maior τ_0 estática. Contudo, destaca-se que a consistência do sedimento com 60, 90 e 120 g/t do floculante são similares. Destaca-se, ainda, que essas maiores dosagens proporcionaram maior altura do sedimento no espessador, em comparação com 30 g/t, ou seja, apesar de inicialmente serem rejeitos mais consistentes, os flocos formados são maiores e com maior acumulo de água intraflocular, gerando menores concentrações e τ_0 dinâmica, tensões de escoamento após a quebra dos flocos formados, (Figura 2-B).

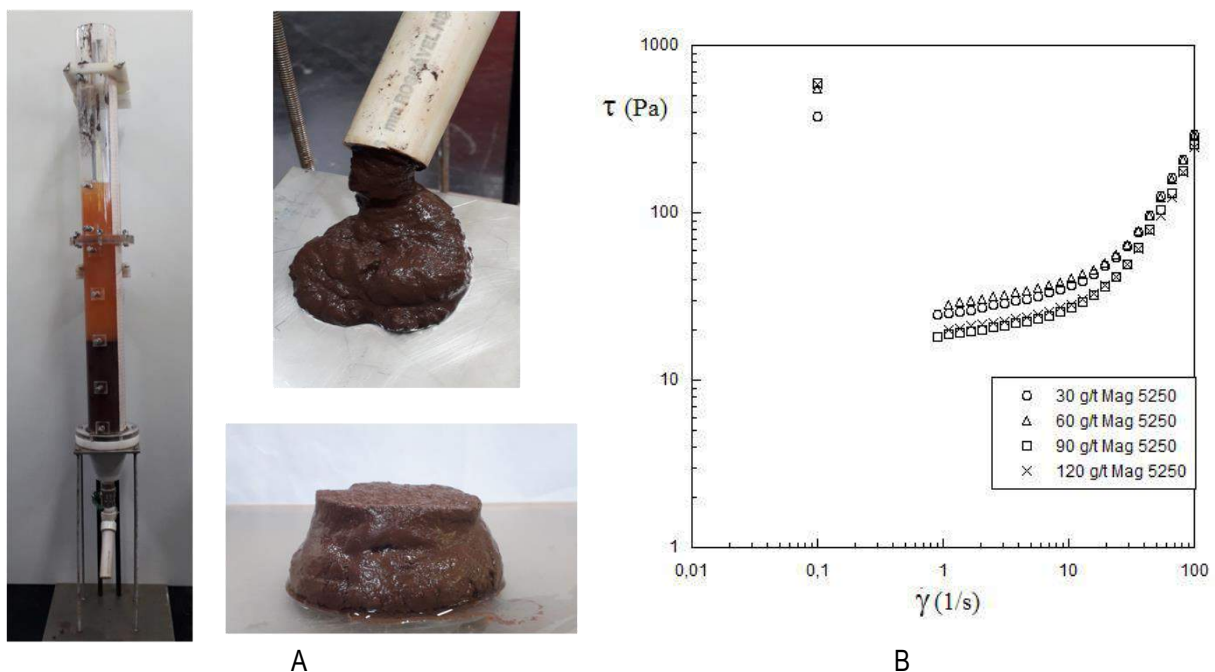


Figura 2. Ensaios com o rejeito de minério de ferro. (A) Espessamento e teste de abatimento (120 g/t Mag 5250); (B) τ_0 estática, pontos isolados, e τ_0 dinâmica, curvas de escoamento, variando a dosagem de polímero.

Tabela 3. Dados obtidos após 5h de sedimentação/compactação.

Dosagem do floculante (g/t)	0	30	60	90	120
H_{sed} (cm)	40	20,5	22,9	23,1	23,8
C_{sed} (% p/p)	-	64,3	63	59	60
%ABT	-	43,7	37,6	38,2	38,0
τ_0 estática (Pa)	-	373	550	600	580

5. Conclusão

O polímero floculante utilizado apresentou elevada eficiência na agregação das partículas do rejeito de minério de ferro, promovendo aumento expressivo da V_{sed} e até 92% de redução da turbidez do sobrenadante, em comparação com a sedimentação da polpa natural. Entretanto, devido à forte repulsão eletrostática das partículas muito finas, os valores de turbidez do sobrenadante permaneceram superiores a 100 NTU, dificultando o reuso da água no processo. Os estudos mostraram que o sobrenadante pode passar por uma etapa de coagulação com $Al_2(SO_4)_3$, reduzindo a turbidez para valores abaixo de 100 NTU. Este processo se mostrou eficiente para desaguar o rejeito, formando sedimentos com $\tau_0 = 550$ Pa e reduzidos % ABT, para a dosagem de 60 g/t de floculante. Observou-se também que o aumento da dosagem de floculante para valores acima de 60 g/t não alterou as características do sedimento.

Os resultados indicam uma alternativa para o descarte do rejeito de minério de ferro, considerando o desenvolvimento sustentável das atividades de mineração.

6. Agradecimento

Ao CNPq pela bolsa concedida através do Programa PCI/CETEM/MCTI, à supervisora Sílvia França, aos companheiros de laboratório, à empresa BASF pela amostra de floculante e ao CETEM pela infraestrutura.

7. Referências Bibliográficas

- ANM – Agência Nacional de Mineração. **Anuário Mineral Brasileiro: Principais Substâncias Metálicas**. Brasília: ANM, 2019. Disponível em: http://www.anm.gov.br/dnmp/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/amb_2018.pdf Acesso em: 10 set. 2019.
- BALTAR, CAM. Agregação na Separação Sólido-Líquido. In: LUZ, A.B. et al. (Eds). **Tratamento de Minérios**. 6 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, 2018, p. 513-545.
- BOGER, D.V. Rheology and the resource industries. **Chemical Engineering Science**, v.64, p.4525–4536, 2009.
- BOGER, D.V. Rheology of Slurries and Environmental Impacts in the Mining Industry. **The Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v.4, p.239-257, 2013.
- CHEN, H.T.; RAVISHANKAR, S.A.; FARINATO, R.S. Rational polymer design for solid-liquid separations in mineral processing applications. **International Journal of Mineral Processing**, v.72, p.75-86, 2003.
- CLAYTON, S., GRICE, T.G., BOGER, D.V. Analysis of the slump test for on-site yield stress measurement of mineral suspensions. **International Journal of Mineral Processing**, v.70, p.3-21, 2003.
- CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 357/05. Estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional**. Brasília, SEMA, 2005.
- GREGORY, J; BARANY, S. Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.169, p.1–12, 2011.
- IBRAM - Instituto Brasileiro de Mineração. **Comércio Externo da Mineração Brasileira**. IBRAM, 2019. Disponível em: <https://portaldamineracao.com.br/wp-content/uploads/2019/01/comex-jan2019.pdf> Acesso em: 20 agosto 2019.
- SOFRÁ, F., BOGER, D.V., Rheology for thickened tailings and paste – history, state-of-the-art and future directions. **Proceedings of Paste 2011**. Perth, Australia, 2011. p.121-133, 2011.
- TRAMPUS, B.C., FRANÇA, S.C.A. Rheology applied to the environmental management of mineral tailings: focus on safer disposal and water reuse. **REM, Int. Eng. J.**, v.72(2), p.301-306, 2019.

Estudos de caracterização tecnológica e de concentração de minério de ferro

Technological characterization and concentration studies of iron ore

Danielle Andrade Pimentel
Bolsista PCI, Eng. Ambiental, M.Sc.

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

Resumo

No processamento industrial de minério de ferro, a flotação catiônica de quartzo tem sido empregada com sucesso para partículas abaixo de 150 μm , após a remoção de ultrafinos por ciclonagem. O amido é utilizado na polpa de minério para deprimir seletivamente a hematita e, uma mistura de coletores catiônicos é adotada como agente coletor de quartzo. Este trabalho teve por objetivo caracterizar uma amostra de minério de ferro, avaliando o efeito da granulometria no processo de flotação e a dosagem da mistura de duas aminas, na proporção de 25% de monoamina e 75% de diamina, na recuperação de sílica (SiO_2) na espuma. Os resultados experimentais apresentaram que para o material com P_{80} de 75 e 53 μm apesar de apresentarem alta recuperação de ferro no concentrado (95 % e 97,8%, respectivamente), resultaram em baixos teores de ferro (44,7 % e 37,10%) quando comparados aos obtidos para as partículas de P_{80} de 106 μm (teor de Fe = 65 %).

Palavras chave: minério de ferro, flotação, distribuição granulométrica, dosagem de amina.

Abstract

The cationic reverse flotation has been successfully used in mineral processing of iron ore for particles size below 150 μm , after ultrafine removal by desliming. The starch is used to selectively depress hematite and a mixture of cationic collectors is adopted as quartz collecting agent. The objective of this work was to characterize an iron ore sample, evaluating the effect of particle size on the flotation process and the dosage of two amines mixture (25% monoamine and 75% diamine) on silica recovery (SiO_2). Experimental results for the particles with $P_{80} = 75$ and 53 μm presented high iron recovery in the concentrate (95% and 97.8%, respectively), however, the iron ore contents is low (44.7% and 37.10%, respectively) when compared to the results obtained for the particles with $P_{80} = 106 \mu\text{m}$ (Fe content = 65%).

Key words: iron ore, flotation, particle size distribution, amine dosage.

1. Introdução

Os principais tipos industriais de minerais contendo ferro incluem óxidos e hidróxidos, tais como a magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$), limonita ($\text{FeO}(\text{OH}) \times n\text{H}_2\text{O}$) e, em menor grau, carbonatos como a siderita (FeCO_3). A escolha do processo de concentração do minério de ferro deve levar em consideração sua composição química e mineralógica, propriedades físicas, grau de liberação dos minerais portadores de ferro e da ganga, tamanho dos grãos, teor do minério e teor do concentrado que deseja obter, além de fatores econômicos e os efeitos sobre a pelotização (FILIPPOV et al, 2014 e HOUT, 1983). No processamento industrial de minério de ferro, a flotação catiônica de quartzo tem sido empregada com sucesso para partículas abaixo de $150 \mu\text{m}$, após a remoção de ultrafinos por ciclonagem. O amido é utilizado na polpa de minério para deprimir seletivamente a hematita e, uma mistura de coletores catiônicos é adotada como agente coletor de quartzo.

Estudos têm sido desenvolvidos visando avaliar os efeitos da granulometria das partículas no processo de flotação. Rubio et al (2003) descrevem que a flotação de partículas finas ($-38 +13 \mu\text{m}$) e ultrafinas ($-13 \mu\text{m}$) tem sido o grande desafio no processamento mineral, no qual a dificuldade em concentrar estas partículas se deve à baixa massa e alta energia livre interfacial. Deste modo, as principais desvantagens da flotação destas partículas estão relacionadas à baixa probabilidade de colisão e adesão do sistema partícula-bolha, arraste e aprisionamento mecânico, "*slime coating*", maior adsorção de reagente, formação de espuma densa e baixa cinética do processo. Segundo Mietteine et al (2010), para que ocorra o aumento na eficiência de colisão do sistema partícula-bolha é necessário diminuir o tamanho da bolha e proporcionar a agregação das partículas finas a um tamanho ideal para serem coletadas na espuma. Lima e Valadão (2008) relatam que ocorre um rápido e desproporcional consumo de coletor pelas partículas finas, devido a sua maior área superficial específica, ocasionando uma menor cobertura hidrofóbica na superfície das partículas grossas, demandando assim uma maior concentração de reagente para coletar estas partículas na espuma.

Neste trabalho é apresentada a caracterização mineralógica e química de um minério de ferro proveniente do Mina de Alegria, localizado no Quadrilátero Ferrífero-MG, que não responde satisfatoriamente à flotação catiônica de quartzo convencional, conduzida na presença dos reagentes usualmente empregados no beneficiamento de itabiritos. Foram realizados ensaios preliminares de flotação com o objetivo de investigar o efeito da granulometria de alimentação e da dosagem de amina na flotação, utilizando amido de mandioca como depressor dos minerais de ferro, seguida de uma mistura de coletores (monoamina e diamina), em $\text{pH}=10,5$.

2. Objetivo

Caracterizar uma amostra de minério de ferro e avaliar o efeito da granulometria no processo de flotação e a dosagem da mistura de duas aminas (Monoamina e Diamina) na recuperação de sílica (SiO_2) na espuma.

3. Material e Métodos

Foi utilizada uma amostra de minério de ferro proveniente da Mina de Alegria composta por hematita, magnetita, goethita, quartzo e caulinita. O material foi britado e classificado para se atingir 100% granulometria abaixo de 3,36 mm. O material foi homogeneizado, quartado e submetido à moagem para obtenção de amostras com diferentes distribuições granulométricas e P_{80} específicos (106, 75 e 53 μm). Os ensaios foram realizados em célula de flotação Denver, modelo D12, com controle de vazão de ar. Como agente depressor de hematita foi utilizado amido de mandioca gelatinizado com solução de hidróxido de sódio a uma concentração de 50% p/v. Como coletor de quartzo foi utilizada uma mistura de monoamina e diamina, adicionadas simultaneamente durante o condicionamento, na proporção de dosagem de 25% de monoamina e 75% de diamina. As soluções de NaOH 1M (um molar) e HCl 1M (um molar) foram utilizadas como reguladores de pH.

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização tecnológica

A tabela 1 apresenta a composição mineralógica quantitativa da amostra analisada por faixa granulométrica, os resultados foram obtidos a partir Difractometria por Raios-X e os cálculos pelo Método de Rietveld. A composição mineralógica da amostra de cabeça (AC) apresenta 31,2% de hematita, 17,1% de magnetita, 5,5% de goethita, 43,1% e quartzo e 3,2% de caulinita. A hematita é o mineral de ferro mais importante, predominando principalmente na fração fina (-38 μm). A análise por fluorescência de raios-X para a amostra de cabeça apresentou teores de óxidos de ferro e de silício de 53,4% e 44,6%, respectivamente. Os teores de alumina (Al_2O_3), de fosfato (P_2O_5) e PPC apresentaram-se em menor proporção (1,4, 0,1 e 0,47%, respectivamente), demonstrando baixa contaminação desses compostos. A Figura 1 mostra a influência do tamanho das partículas nos teores de alumina, óxido de ferro e sílica. Os teores de óxidos de ferro diminuem com a redução da granulometria, atingindo-se um valor mínimo de 33,5% na faixa -150 +106 μm . Nas faixas de tamanho, entre -212+150 μm e -300+212 μm , ocorreu um aumento pronunciado do teor de óxido de ferro, com teores de 56,6 e 73,2% respectivamente. Os maiores teores de quartzo ocorrem nas faixas mais intermediárias (-150+106 μm) e (-75+53 μm), 64,6% e 56,6%, respectivamente.

Tabela 1. Composição Mineralógica obtida pelo Método de Rietveld (% massa).

Mineral	% Massa							AC
	(-300 +212) μm	(-212 +150) μm	(-150 +106) μm	(-106 +75) μm	(-75 +53) μm	(-53 +38) μm	(-38) μm	
Quartzo	22,7	40,5	63,3	66,8	59,1	41,2	15,0	43,1
Magnetita	30,3	23,8	14,8	13,2	15,7	20,9	15,0	17,1
Goethita	15,6	9,3	3,8	3,1	3,0	3,6	8,1	5,5
Hematita	28,2	23,9	16,1	15,8	21,1	32,6	54,7	31,2
Caolinita	3,2	2,5	2,0	1,1	1,1	1,7	7,2	3,2
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,1

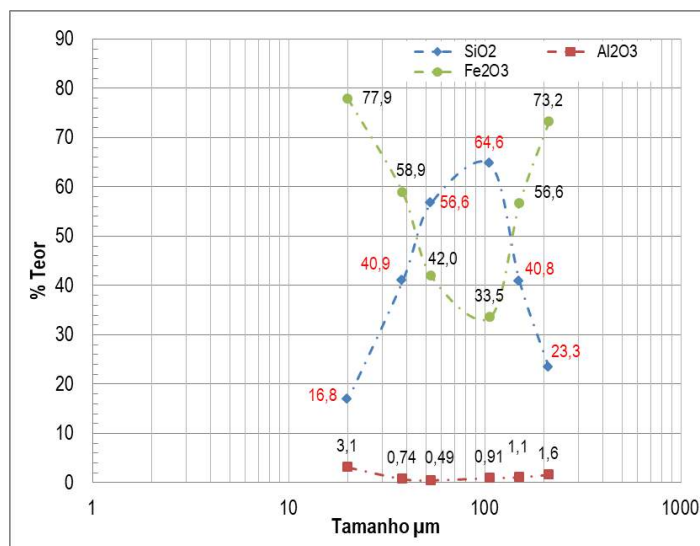


Figura 1. Influência do tamanho das partículas nos teores de alumina, óxido de ferro e sílica.

O espectro de liberação condicional por tamanho dos minerais de ferro em relação aos minerais de ganga, considerando a composição das partículas em porcentagem de massa na faixa granulométrica analisada está apresentado na Figura 2. Na faixa granulométrica mais grossa (-420+300 µm), 7% das partículas não se apresentam associadas aos minerais de ferro, são compostas apenas pelos minerais da ganga silicática e, 82% das partículas nesta mesma faixa granulométrica apresentam-se 100% liberadas, sendo constituídas somente pelos minerais de ferro. Para a fração mais fina da amostra (-53+38 µm), observa-se uma diminuição da população de partículas que não contém associação com os minerais de ferro (60% das partículas apresentam apenas minerais de ganga).

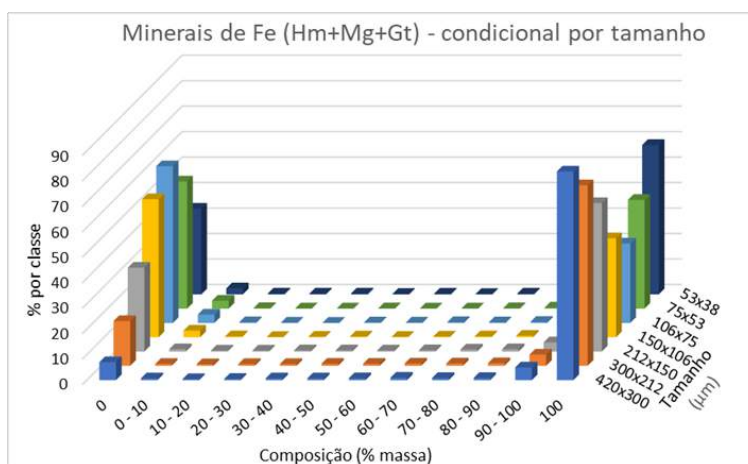


Figura 2. Espectro de liberação condicional por tamanho dos minerais de ferro (Hm = hematita, Mg = magnetita e Gt = goethita) em relação aos minerais de ganga.

4.2. Ensaio de flotação

Os ensaios de flotação foram realizados com uma dosagem de amido de 1.000 g/t, combinada com concentrações da mistura de monoamina e diamina para 3 (três) alimentações em P_{80} distintos (53, 75 e 106 μm).

A Tabela 2 apresenta os resultados de recuperação mássica, de ferro e sílica para o ensaio de flotação com material em $P_{80} = 106 \mu\text{m}$, com dosagem distinta de mistura de aminas (160, 180, 200 e 220 g/t). Os ensaios considerando as dosagens de 200 e 220 g/t de amina apresentaram os menores teores de SiO_2 , 5,4 e 5,8 %, com recuperações de quartzo na espuma de 95,4 e 94,7%, respectivamente. O aumento da dosagem de 180 para 200 g/t reduz de 33% para 4% a sílica no concentrado, além de diminuir, também, a recuperação de Fe, de 93% para 86%, respectivamente. O aumento no consumo de coletor, de 160 g/t para 200 g/t, proporcionou o aumento no teor de ferro e redução do teor de sílica no concentrado (65,4% e 5,4% respectivamente).

Tabela 2. Recuperação em massa e metalúrgica dos ensaios de flotação em bancada para $P_{80} = 106 \mu\text{m}$.

Descrição	Fluxo	% Rec Massa	% Rec Met Fe	% Rec Met SiO_2	Teores		
					Fe	SiO_2	Al_2O_3
Amido = 1.000g/t Amina = 160 g/t	Alimentação	100,0	100,0	100,0	34,4	50,0	0,5
	Afundado	61,4	93,4	30,0	52,2	24,4	0,6
	Flotado	38,6	6,6	70,0	5,9	90,7	0,4
Amido = 1.000g/t Amina = 180 g/t	Alimentação	100,0	100,0	100,0	36,1	47,1	0,6
	Afundado	62,8	89,8	33,0	51,7	24,8	0,7
	Flotado	37,2	10,2	67,0	9,9	84,8	0,4
Amido = 1.000g/t Amina = 200 g/t	Alimentação	100,0	100,0	100,0	33,2	51,4	0,5
	Afundado	44,0	86,6	4,6	65,4	5,4	0,7
	Flotado	56,0	13,4	95,4	7,9	87,5	0,4
Amido = 1.000g/t Amina = 220 g/t	Alimentação	100,0	100,0	100,0	34,3	49,6	0,6
	Afundado	45,6	86,1	5,3	64,8	5,8	0,7
	Flotado	54,4	13,9	94,7	8,8	86,4	0,5

Nos ensaios de flotação para o material com $P_{80} = 75 \mu\text{m}$, variou-se a dosagem da mistura de aminas em 180, 200 e 220 g/t. Os ensaios considerando as dosagens de 200 e 220 g/t de amina apresentaram os mesmos teores de SiO_2 no concentrado, 25,7 %, com recuperações de quartzo na espuma de 27,9 % e 35,7 %, respectivamente. A dosagem de 200 g/t da mistura de aminas proporcionou um maior teor de Fe no concentrado, 51,6 %, com recuperação de 94,8 % de ferro. O aumento da dosagem de amina de 180 para 220 g/t promove um aumento significativo da sílica no concentrado de minério de ferro, que passa de 27,9 % para 57,5 %. Com a elevação do quartzo no concentrado, ocorre também o crescimento na recuperação de Fe, de 85,7 % para 95 %, com teores de 51,4 % e 44,7 % respectivamente (Tabela 3). O aumento da dosagem de amina pode propiciar a interação entre as moléculas de amido e da amina, com a consequente depressão das

partículas de quartzo. Lima; Valadão e Peres (2013) observaram este mesmo efeito de redução da flotabilidade de quartzo com o aumento da concentração de amina, para uma concentração de amido de 1.000 g/t.

Nos ensaios considerando $P_{80} = 53 \mu\text{m}$, a variação da dosagem da mistura de aminas foi de 200, 220 e 250 g/t (Tabela 4). Para a dosagem de 200 g/t de amina, a recuperação de ferro no concentrado foi de 96,2 %, com teores de 41,37 % ferro e 40 % de sílica. O aumento da dosagem de 220 para 250 g/t resulta em uma significativa redução na recuperação de sílica no concentrado, de 88,9 % para 67,1 %. Sob esta mesma condição de dosagem, há expressiva perda de ferro para o rejeito, passando de 3,7 % para 6,1%.

Tabela 3. Recuperação em massa e metalúrgica dos ensaios de flotação em bancada para $P_{80} = 75 \mu\text{m}$.

Descrição	Fluxo	% Rec Massa	% Rec Met Fe	% Rec Met SiO ₂	Teores		
					Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Amido = 1.000g/t Amina = 180 g/t	Alimentação	100,0	100,00	100,00	33,4	51,3	0,36
	Afundado	55,7	85,72	27,91	51,4	25,7	0,36
	Flotado	44,3	14,28	72,09	10,7	83,5	0,37
Amido = 1.000g/t Amina = 200 g/t	Alimentação	100,0	100,00	100,00	36,2	47,7	0,28
	Afundado	66,5	94,81	35,79	51,6	25,7	0,33
	Flotado	33,5	5,19	64,21	5,6	91,4	0,17
Amido = 1.000g/t Amina = 220 g/t	Alimentação	100,0	100,00	100,00	36,2	47,5	0,30
	Afundado	77,2	95,19	57,56	44,7	35,4	0,32
	Flotado	22,8	4,81	42,44	7,6	88,3	0,25

Tabela 4. Recuperação em massa e metalúrgica dos ensaios de flotação em bancada para $P_{80} = 53 \mu\text{m}$.

Descrição	Fluxo	% Rec Massa	% Rec Met Fe	% Rec Met SiO ₂	Teores		
					Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Amido = 1.000g/t Amina = 200 g/t	Alimentação	100,0	100,00	100,00	40,2	41,7	0,22
	Afundado	93,5	96,23	89,63	41,3	40,0	0,21
	Flotado	6,5	3,77	10,37	23,2	66,4	0,38
Amido = 1.000g/t Amina = 220 g/t	Alimentação	100,0	100,00	100,00	35,4	48,7	0,26
	Afundado	93,5	97,89	88,98	37,1	46,3	0,26
	Flotado	6,5	2,11	11,02	11,5	83,0	0,22
Amido = 1.000g/t Amina = 250 g/t	Alimentação	100,0	100,00	100,00	35,4	48,8	0,25
	Afundado	80,7	93,89	67,10	41,2	40,6	0,26
	Flotado	19,3	6,11	32,90	11,2	83,1	0,21

No que diz respeito aos teores de alumina (Al₂O₃), para o material em P_{80} de 106 μm , seus valores estiveram um pouco acima em relação aos materiais de P_{80} de 75 e 53 μm , porém não ocorreram grandes variações de teores seja para o concentrado quanto para o rejeito, apresentando valores abaixo de 1,0%.

5. Conclusão

Os ensaios de flotação para o material com P_{80} de 75 e 53 μm apesar de apresentarem alta recuperação de ferro no concentrado (95 % e 97,8%, respectivamente), resultaram em baixos teores de ferro (44,7 % e 37,10%) quando comparados aos obtidos para as partículas de P_{80} de 106 μm (teor de Fe = 65 %), estes teores não estão adequados dentro do limite especificado que atualmente é adotado para a produção de pellet feed, entre 65 e 66% de teor de Fe e, aproximadamente, 3% de teor de sílica.

6. Agradecimento

Ao MCTIC pela concessão da bolsa de pesquisa, aos pesquisadores Marisa Monte, Cláudio Schneider e Reiner Neumann, juntamente com seus respectivos grupos de trabalho e, ao CETEM por toda a infraestrutura para o desenvolvimento desta pesquisa.

7. Referências Bibliográficas

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.

HOUOT, R. Beneficiation of iron ore by flotation - Review of industrial and potential applications, *International Journal of Mineral Processing*, v.10, p.183-204, 1983.

LIMA, N.P.; VALADAO, G.E. Avaliação do efeito da granulometria no processo de flotação. *Rem: Revista da Escola de Minas, Ouro Preto*, v. 61, n. 4, p. 473-477, 2008.

LIMA, N.P.; VALADAO, G.E., PERES, E.C. Effect of amine and starch dosages on the reverse cationic flotation of iron ore. *Minerals Engineering*, v. 45, p. 180-184, 2008.

MIETTINEN, T., RALSTON, J., FORNASIERO, D. The limits of fine particle flotation. *Minerals Engineering*, v. 23, p. 420-437, 2010.

PERES, A.E.C. e ARAUJO, A.C. A flotação como Operação Unitária no Tratamento de Minérios. In: CHAVES, Arthur Pinto (Org). *Teoria e Prática do Tratamento de Minérios: A Flotação no Brasil*. 3° ed. São Paulo: Signus Editora, pp.09-39, 2013.

RUBIO, J., CAPPONI, F., MATIOLO, E., NUNES, G.N., 2003. Advances in flotation of mineral fines. In: XXII *International Mineral Processing Congress*, pp. 1014–1022.

WILLS, B.A., FINCH, J.A. Froth Flotation. Chapter 12. *Wills' Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery*. 8th Ed. USA: Elsevier Ltda, pp. 265-380, 2016.

Produção de exopolissacarídeos (EPS) por *Paenibacillus* sp. visando aplicação biotecnológica

Production of exopolysaccharides (EPS) by *Paenibacillus* sp. for biotechnological application

Diogo Simas Bernardes Dias
Bolsista PCI, Eng. Químico, D.Sc.

Cláudia Duarte da Cunha
Supervisora, Eng. Química, D.Sc.

Resumo

Os microrganismos são usados para produção comercial de inúmeros produtos tais como pesticidas, fertilizantes, aditivos alimentícios, biofármacos, biocombustíveis e biopolímeros, tanto em bioenergia como em setores ambientais. Globalmente, o mercado para tecnologias de base biológica tem aumentado significativamente e sua expectativa para 2020 é que atinja 515 bilhões de euros. *Paenibacillus polymyxa* tem recebido grande atenção para a produção de Substâncias Poliméricas Extracelulares (EPS) com várias características para adequar às necessidades industriais. O presente trabalho visa realizar o escalonamento da produção da EPS e sua caracterização com a intenção de utilizar em diversas aplicações biotecnológicas. Foi utilizado um Biofermentador EppendorfBioflo®320 para produção da EPS por *Paenibacillus polymyxa* ajustando o pH e o oxigênio dissolvido. Em seguida foi caracterizada a EPS por DRX, FT-IR e foi medido seu potencial zeta. Com o escalonamento da produção de EPS por *Paenibacillus polymyxa* obteve-se um resultado de produtividade máxima de 3,58 gL⁻¹h⁻¹ tendendo a um aumento com o ajuste da demanda de oxigênio dissolvido. A partir das análises de FT-IR e DRX ficou constatado que o processo de secagem para purificação está alterando as características da molécula. A EPS bruta apresenta maior carga negativa, sugerindo que tem maior potencial para aplicação na biorremediação de solos e tratamento de efluentes visando à adsorção de metais.

Palavras chave: *paenibacillus polymyxa*; biofermentador; substâncias poliméricas extracelulares (EPS).

Abstract

Microorganisms are commercially used for obtaining of different products such as pesticides, fertilizers, food additives, biopharmaceuticals, biofuels and biopolymers in both bioenergy and environmental sectors. The market for bio-based technologies has grown significantly worldwide, and it is expected to reach 515 billion euros in 2020. *Paenibacillus polymyxa* has received great attention for the production of Extracellular Polymeric Substances (EPS) for use in different industrial applications. The present work aims to perform and to characterize the EPS production. An EppendorfBioflo®320 fermenter was used for EPS production by *Paenibacillus polymyxa* with pH and dissolved oxygen assessment. An EppendorfBioflo®320 fermenter was used for EPS production by *Paenibacillus polymyxa* with pH and dissolved oxygen assessment. X-ray and FT-IR were

used for the EPS characterization and its zeta potential was measured. Staggering EPS production by *Paenibacillus polymyxa* yielded a maximum yield of 3.58 gL⁻¹h⁻¹ with a high potential for increased dissolved oxygen demand. From the analysis of FT-IR and XRD it is found that the purification process is changing the characteristics of the molecule. Crude EPS has a higher negative charge suggesting that it has greater potential for bioremediation of effluents aiming at metal adsorption.

Key words: *paenibacillus polymyxa*; biofermenter; extracellular polymeric substances (EPS).

1. Introdução

Desde o início do século, tecnologias de base biológica como produção de biomoléculas, enzimas, antibióticos, metabólitos e polímeros, vem se desenvolvendo cada vez mais. Corriqueiramente, microrganismos são usados para produção comercial de inúmeros produtos tal como pesticidas, fertilizantes, aditivos alimentícios, biofármacos, biocombustíveis e biopolímeros, tanto em bioenergia como em setores ambientais. O mercado para tecnologias de base biológica no mundo tem aumentado significativamente como por exemplo de 2005 para 2010 teve uma variação de 77 para 92 bilhões de euros, e sua expectativa para 2020 é que se atinja 515 bilhões de euros, sem a inclusão de biocombustíveis e fármacos (ÖNER et al., 2015).

Paenibacillus polymyxa tem recebido grande atenção para a produção de exopolissacarídeos (EPS) com várias características para adequar as necessidades industriais. EPS produzidas por esses microrganismos são amplamente usadas nas indústrias alimentícia, médica e cosmética, bem como agentes de biorremediação para indústrias, em especial, no tratamento de efluentes. Como uma das notáveis características das EPS destaca-se que suas matérias-primas estão facilmente disponíveis no meio ambiente, são baratas e podem ser produzidas à partir de resíduos agrícolas (DAUD, et al. 2019).

Atualmente, vários estudos investigam as condições do processo para a produção da EPS e sua caracterização. Cada espécie pode produzir diferentes tipos de EPS com diferentes propriedades biotecnológicas. Por exemplo, *P. polymyxa* JB115 foi isolado de um solo sendo produtor de glucana, sendo utilizado como aditivo de ração animal, e se apresentando como um agente antitumoral para gado. *P. polymyxa* ATCC 21830 é capaz de produzir goma curdlana, que apresenta potencial na aplicação de produtos manufaturados para a indústria alimentícia, como carreador de medicamentos e como matriz suporte para imobilização de enzimas. Adicionalmente, curdlana tem sido usada junto ao carvão ativado para adsorção de metais pesados (LIANG;WANG, 2015; EL-SAYED et al., 2016).

Além da curdlana, outras substâncias produzidas por *P. polymyxa* são descritas na literatura científica, principalmente a produção de 2,3-butanediol, este que é considerado um versátil produto químico para muitas aplicações, e acetoina, com grande vantagem que o microrganismo pode utilizar diversas fontes de carbono (HÄBLER et al., 2012). Das EPS produzidas, há uma grande variedade relatada atualmente, onde há uma descrição de inúmeras EPS denominadas de levanas, com grande concentração de frutose, bem como há diversos EPS, heteropolissacarídeos, que incluem glicose, galactose, manose, raminose, xilose, sorbose,

fucose, frutose, entre outras. Alguns autores ainda descrevem a existência, de duas/três frações de diferentes pesos moleculares, e mais recentemente, foi apresentada a paenana, heteropolissacarídeo composto de glicose, galactose, manose, ácido glucorônico, e ocasionalmente fucose e piruvato (RÜTHERING et al, 2017). Neste contexto o presente trabalho, visa dar continuidade a pesquisa que vem sendo desenvolvida no CETEM, com o escalonamento da produção da EPS além da sua caracterização visando aplicações biotecnológicas.

2. Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo geral realizar a produção de EPS por *Paenibacillus polymyxa* em Biofermentador EppendorfBioflo®320. Em seguida realizar a caracterização da EPS tanto em estado bruto como purificada, visando aplicação biotecnológica.

2.1. Objetivos específicos

- Produzir EPS em EppendorfBioflo®320.
- Purificar as EPS por membranas.
- Realizar as técnicas de FT-IR, DRX e Potencial Zeta, para caracterizar parcialmente a EPS bruta e purificada.

3. Material e Métodos

3.1. Etapas de produção de EPS

3.1.1 Ativação e propagação do microrganismo Paenibacillus polymyxa

A estirpe de *Paenibacillus polymyxa* conservada em microtubos Eppendorf contendo solução 20% glicerol em água destilada, estocada a -22°C, foi ativada em meio de produção (10 g/L de extrato de levedura; 200 g/L de sacarose) em frascos Erlenmeyers de 500 mL, com volume de 200 mL, durante 48 horas. Em seguida, com volume de 10% foi realizada a propagação, ou seja, o cultivo em meio de produção, durante 20 horas, 30°C e 150 rpm, com a finalidade de obtenção do inóculo (Dias, 2018).

3.1.2 Produção de EPS em Biofermentador EppendorfBioflo®320

Foi realizada a produção de EPS em biofermentador EppendorfBioflo®320 com controle de temperatura e agitação, com monitoramento de pH e do oxigênio dissolvido.

3.1.3 Separação e quantificação de EPS

O cultivo foi mantido em banho Maria a 70°C por 15 min para liberar o EPS da superfície celular, em seguida realizou-se a centrifugação a 4.000 rpm para a remoção da fração celular. Em seguida foi adicionado etanol

gelado na proporção 3:1 (etanol: sobrenadante) para a precipitação da EPS. Esta mistura foi mantida refrigerada a 4°C por 24 horas. Após este período, foi separado o precipitado e incubado a 60°C até atingir peso constante.

3.2. Etapa de purificação

Em sequência o material foi solubilizado em água e parcialmente purificado em membrana de diálise (Medicell International MWCO, 14000Da), durante 24 horas exposta a água destilada com uma troca de água em 12 horas. Por fim foi incubada à 60° C até atingir peso constante.

3.3. Etapas de caracterização

3.3.1. Potencial Zeta

A carga elétrica da EPS foi medida usando o instrumento Malvern (Nanoisizer Instruments, USA). O potencial Zeta foi medido de acordo com a velocidade da mobilidade das partículas em determinado campo elétrico. A concentração da EPS utilizada foi de 1 g/L a 25°C.

3.3.2. Caracterização por infra Vermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

As análises de FT-IR das EPS foram realizadas em equipamento Nicolet 6700 spectrometer, com a EPS misturada ao KBr e os dados foram gravados em temperatura ambiente, de 4000 a 400cm⁻¹ pelo acúmulo de 16 scans, com resolução 4 cm⁻¹.

3.3.3. Caracterização por Difração de Raios-X (DRX)

A difração de Raios-x foi realizada em difratômetro D8 (Brucker, Alemanha) com cobre marcado e radiação K α em 40 kV, a 40 mA. A taxa de escaneamento foi de 2 θ e o escopo de digitalização de 2 θ foi 3°- 45° (θ sendo o ângulo de difração) com a largura de passo de 0,02 θ em modo de tempo fixado, em temperatura ambiente.

4. Resultados e Discussão

4.1. Produção de EPS

Em estudo prévio foram definidas as concentrações dos reagentes para realizar o escalonamento do processo, dessa forma os reagentes utilizados foram extrato de levedura (10 g/L) e sacarose (200 g/L) (Dias; Cunha, 2018). Primeiramente, foi repetida as condições de produção da EPS, com temperatura de 30°C, pH 7,0 e agitação de 100 rpm (B). Em seguida foi realizado o acompanhamento da produção de EPS com as mesmas condições, com exceção do pH que ficou sem controle (C), apenas realizando o monitoramento. Por fim foi realizada a produção da EPS acompanhando o teor de oxigênio dissolvido, em pH constante 7,0, com temperatura de 30°C e uma maior agitação 300 rpm (D). A seguir é apresentada a figura contendo a produção nas 3 condições (A) e o monitoramento de suas variáveis para cada condição (B, C e D).

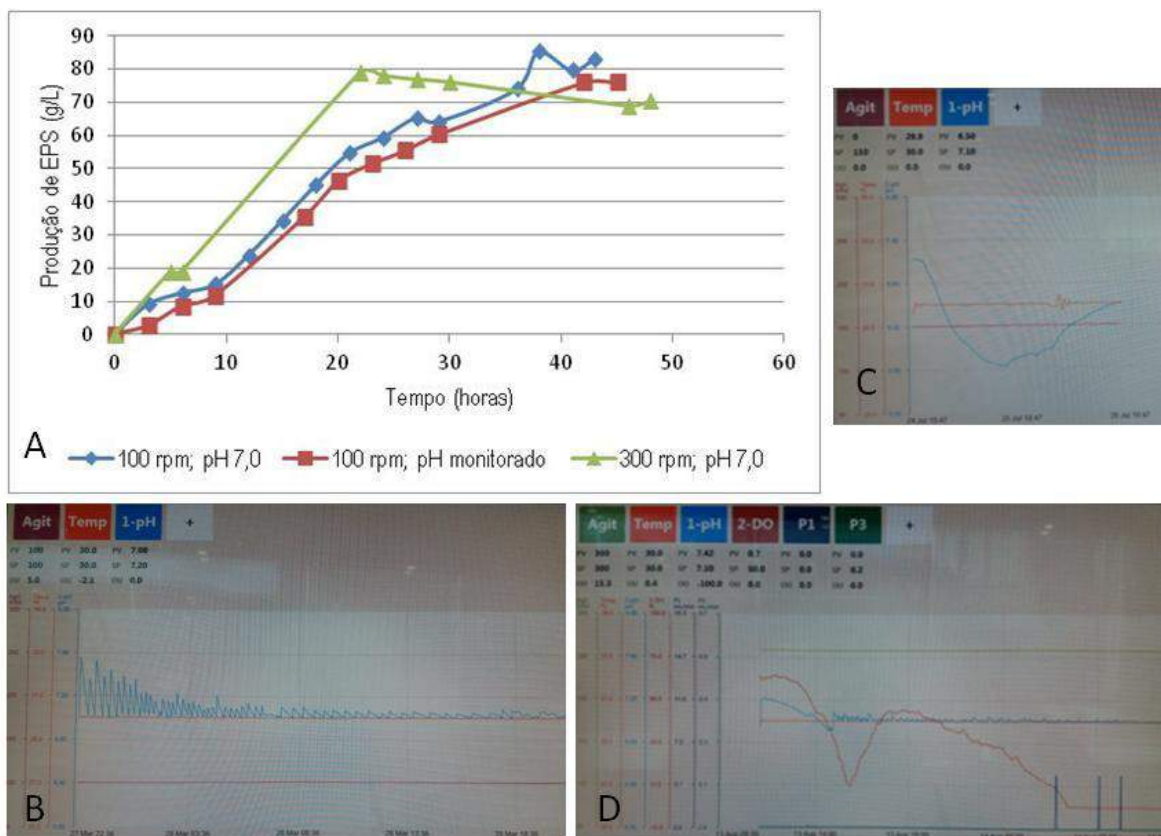


Figura 1. Avaliação preliminar da produção de EPS por *Paenibacillus polymyxa* em biofermentador EppendorfBioflo@320 e o monitoramento das variáveis de processo.

A produção máxima de EPS nos três casos se aproximou de 80 g/L, sendo que os valores encontrados para o experimento com agitação de 100 ppm e pH controlado foi levemente superior. Entretanto, o experimento que alcançou a maior produção em um tempo menor foi com maior agitação (300 rpm), durante 22 horas, havendo margem para que esse tempo fosse considerado menor. Os outros dois experimentos obtiveram seu máximo de produção em aproximadamente 40 horas de experimento, ou seja, em termos de produtividade, os resultados foram de 3,58 g/L.h, para agitação em 300 rpm (verde); e nos experimentos com 100 rpm 2,24 g/L.h quando se controlou o pH em 7,0 (Azul) e 1,81 g/L.h quando não houve controle do pH (vermelho). No primeiro experimento (B), inicialmente ocorreu uma ligeira oscilação do pH no início, entre 6,9-7,5, porém logo foi controlado e se estabilizou em aproximadamente $7 \pm 0,2$. Para o segundo experimento (C), iniciou-se a produção da EPS e logo em seguida houve um decaimento do pH até 5,4, que logo após se elevou até atingir o valor de 6,4. Por fim, no terceiro experimento (D), o pH teve uma leve oscilação até se estabilizar em 7,0. Os picos apresentados são resultado da adição de base para a correção do valor de pH. Já para o monitoramento de oxigênio dissolvido, inicialmente seu valor foi de aproximadamente 70%. Com o crescimento bacteriano, passou a ser consumido e atingiu valores próximos de 12%, que voltou a aumentar até 35%, provavelmente após atingir a fase estacionária de crescimento (equilíbrio de crescimento e morte dos microrganismos). Entretanto, após a liberação da EPS ao meio, a difusão de oxigênio começou a ficar debilitada e atingiu números quase próximos de zero de oxigênio dissolvido. Com os resultados obtidos, apesar de grande redução de produção da EPS, na mudança de escala,

diminuição de 130 g/L para 80 g/L, com melhor controle das variáveis de processo, em especial o oxigênio dissolvido, seja pela adição de ar ao fermentador, ou aumento da agitação, esse limitado pelo cisalhamento das células, o processo tem potencial para melhorar a produção e atingir os valores próximos aos obtidos em erlenmeyers. Ainda assim, esses valores estão acima da grande maioria da literatura (LIANG; WANG, 2015).

4.2. Caracterização

Após a produção da EPS, parte do material foi conduzida à etapa de purificação e parte se manteve intacta. As análises do potencial zeta mostraram que as amostras são carregadas negativamente, -6,78 mV para a EPS bruta (sem etapa de purificação) e -3,56 mV para EPS purificada. Essas cargas indicam que as EPS possuem grupos aniônicos na sua cadeia de polissacarídeos (BOUKHELATA et al., 2018).

As medidas de difração de raios-X foram realizadas para investigar a mudança de cristalinidade da EPS. A seguir são apresentados os dados da difração de raios-X da EPS bruta e da EPS purificada (Figura 2A). A EPS bruta exibe quatro picos característicos em $2\theta = 13,55, 19,5, 25,6$ e $38,0^\circ$, enquanto a EPS purificada contém 3 picos em $2\theta = 18,15, 25,1$ e $38,0^\circ$. Essa modificação sugere que o processo de purificação ocorre uma alteração da cristalinidade da EPS que pode ser confirmada pelas análises de FT-IR, que apresenta além de diferente intensidade, diferença na banda de 1588 cm^{-1} (CHEN;LIANG, 2017)

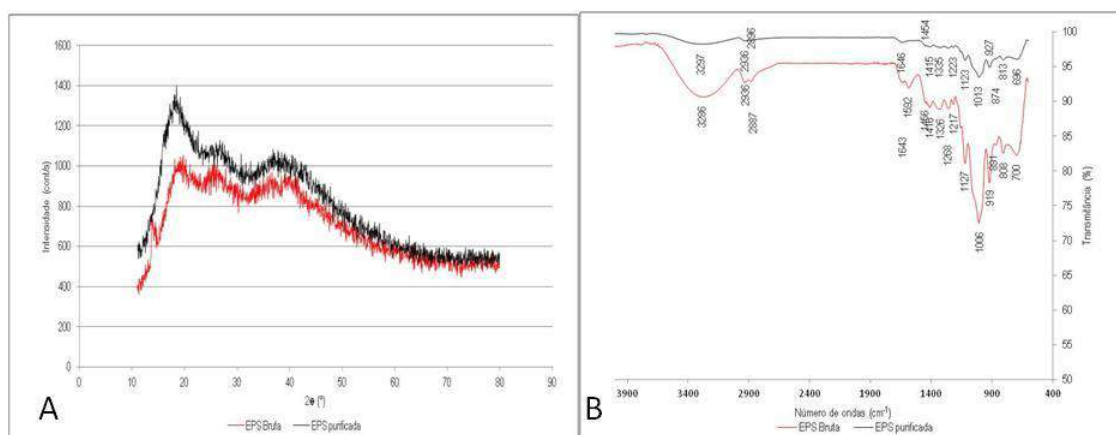


Figura 2. Difração de Raios-x (A) e Infra vermelho de transformada de Fourier (B).

A figura 2B apresenta a análise de FT-IR para EPS bruta e a purificada e seus espectros apresentam bandas que podem ser atribuídas a grupos funcionais. Os resultados foram bem similares, no qual foram identificados picos de transmitância em aproximadamente 3300 cm^{-1} (hidroxila), 2936 e 2890 cm^{-1} (metil). Pode ser considerado que a presença de duas bandas, uma em 1592 cm^{-1} (amida I) seja originária de uma ligação vibracional de $\text{C}=\text{O}$, e 1645 cm^{-1} uma amida originária de uma dobra $\text{N}-\text{H}$ ou um estiramento $\text{C}-\text{N}$. Além disso, há bandas próximas entre 1420 ($-\text{COO}-$) a 1120 , um pico em 1000 (assinatura de polissacarídeos), e outra sequência de 930 a 700 cm^{-1} (Ligações β -glicosídeas). Outros autores classificam 1655 correspondendo a CONH- grupo de amida em proteínas. De 950 a 1200 equivale a um alongamento amplo de $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$ correspondente a carboidratos (MORILLO et al., 2008; BOUKHELATA et al., 2018; FELLA- TEMZI et al., 2018; ABID et al., 2019).

5. Conclusão

O escalonamento da produção de EPS por *Paenibacillus polymyxa* obteve um resultado de aproximadamente 80 g/L e com redução do tempo de produção, atingindo uma produtividade máxima de 3,58 gL⁻¹h⁻¹. Este resultado apresenta alto potencial, uma vez que é notável o aumento da produção com aumento da demanda de oxigênio dissolvido, que pode ser contornado com o aumento da agitação, evitando apenas que não ocorra o cisalhamento dos microrganismos, ou pela injeção de ar comprimido. A partir das análises de FT-IR e DRX fica constatado que o processo de purificação está alterando as características da molécula. A EPS bruta apresenta maior carga negativa sugerindo que tem maior potencial para aplicação no tratamento de efluentes visando à adsorção de metais, comparada à EPS purificada. Conseqüentemente, isso resultaria na redução de custos do processo.

6. Agradecimento

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro da pesquisa. Ao Instituto de Macromoléculas Heloisa Mano por iniciar a parceria para o desenvolvimento do projeto através do professor Fernando Gomes. Ao laboratório LSNANO do CETEM através do técnico Fabio Novaes que realizou as análises de Potencial zeta.

7. Referências Bibliográficas

EL-SAYED, M.H.; ARAFAT, H.H.; ELSEHEMY, I.A.; BASHA, M. Optimization, purification and physicochemical characterization of curdlan produced by *Paenibacillus sp.* Strain NBR-10, v. 13, p. 901-909, 2016.

FELLA-TEMZI, S.; YALAOUI-GUELLAL, D.; RODRIGUEZ-CARVAJAL, M. A.; BELLHADI, D.; MADANI, K.; KACI, Y. Removal of lead by exopolysaccharides from *Paenibacillus peoriae* strain TS7 isolated from rhizosphere of durum wheat. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 2018.

HÄBLER, T.; SCHIEDER, D.; PFALLER, R.; FAUSTICH, M.; SIEBER, V. Enhanced fed-batch fermentation of 2,3-butanediol by *Paenibacillus polymyxa* DSM 365. *Bioresource Technology*, v. 124, p. 237-244, 2012. LIANG et al., 2015;

LIANG, T.; WANG, S. Recent advances in exopolysaccharides from *Paenibacillus spp.*: Production, Isolation, structure, and Bioactivities. *Marine drugs*, v.13, p.1847-1863, 2015.

MORILLO, J.A.P.; GÁRCIA-RIBERA, R.; QUESADA, T.; AGUILERA, M.; RAMOS-CORMENZANA, A.; MONTEOLIVA-SÁNCHEZ, M. Biosorption of heavy metals by the exopolysaccharide produced by *Paenibacillus jamilae*. *World Journal Microbial Biotechnol*, v.24, p. 2699-2704, 2008.

ÖNER et al., 2015 RÜTERING, M.; SCHMID, J.; RÜHMANN, B.; SCHILLING, M. SIEBER, V. Controlled production of polysaccharides-exploiting nutrient supply for levan and heteropolysaccharide formation in *Paenibacillus sp.* *Carbohydrate Polymers*, v.148, p.326-334, 2017.

Concreto celular com Ecofiler de resíduos de mármore e granito

Lightweight foamed concrete with Ecofiller of marble and granite wastes

Fábio Conrado de Queiróz

Bolsista Capacitação Institucional, Tecnologia Hab., MSc.

Nuria Fernández Castro

Supervisora, Engenheira de Minas, M. Sc.

Resumo

O CETEM desenvolve pesquisa de cooperação técnica com o Instituto Internacional do Mármore (IS.I.M), da Itália, visando ao aproveitamento de resíduos da lavra e industrialização das rochas ornamentais, valorizando-os como novos produtos e com o objetivo final do resíduo zero para o setor do mármore e granito. Nesse âmbito, o presente estudo consiste em desenvolver formulações de concreto celular espumoso com ecofiler de resíduo do beneficiamento das rochas para a produção de pré-moldados. O concreto celular é mais leve que o convencional, pois tem uma matriz porosa gerada com bolhas de ar, mas tem resistência para diversas aplicações. Foram elaborados cinco traços de densidades de 400 a 1700 kg/m³, com resíduos de granitos e de mármore coletados em aterros de Cachoeiro de Itapemirim - ES, cimento CPIII 40RS e aditivo antirretração. Para quatro dos traços obtiveram-se resistências à compressão superiores a 2,5 MPa, mínimo para muros e paredes. O estudo está em andamento, também controlando a retração e ainda serão avaliadas outras propriedades como porosidade e absorção de água, condutividade térmica, resistência ao arrancamento e outros.

Palavras chave: concreto celular, resíduos de rochas, concreto com espuma.

Abstract

This work is part of an international cooperation research of CETEM and the International Marble Institute (IS.IM), Italy, aiming at the recovery of the natural stones' processing wastes, with the ultimate goal of zero waste for the marble and granite sector. In this context, the present study consists in the development of foamed lightweight concrete formulations with stones wastes as eco-filler for the production of precast. Lightweight concrete is less dense than conventional because it has a porous matrix generated with air bubbles, but has resistance for many applications. Five mixes of densities from 400 to 1700 kg/m³ were produced, with granite and marble residues collected in landfills of Cachoeiro de Itapemirim - ES, CPIII 40RS cement and anti - shrinkage additive. For four of the samples, compressive strengths greater than 2.5 MPa were obtained, minimum for walls and other nonstructural uses. The research is in progress, with the analysis of compressive strength and shrinkage. Other properties such as porosity and water absorption, thermal conductivity, pullout resistance will be evaluated.

Key words: cellular mortar, rock waste, foamed mortar.

1. Introdução

O aproveitamento dos resíduos é, hoje, o foco principal do modelo de Economia Circular sendo adotado no mundo, um desafio urgente na busca pelo desenvolvimento sustentável, e tanto empresas quanto instituições de pesquisa, como o CETEM, estão empenhadas em encontrar soluções técnicas para superá-lo. Para as empresas de mineração, grandes geradoras de resíduos, o desafio é também uma oportunidade de gerar renda, transformando seus resíduos em coprodutos ou matérias primas secundárias, além de valorizar sua marca no mercado consumidor. O setor de rochas ornamentais produz muitos resíduos, tanto nas pedreiras, devido à baixa recuperação (relação estéril/bloco comercial menor que 25%) quanto nos processos de beneficiamento. No desdobramento de blocos em chapas, ao redor de 30% do volume é transformado em resíduo fino, produzindo em torno de 20,5 kg de resíduo por metro quadrado serrado, e na etapa de polimento, em torno de 3 kg/m², de acordo às nossas estimativas. Considerando que em 2018 foram processados no país 86,7 Mm² (ABIROCHAS, 2019), a geração de resíduos finos desse setor da mineração foi de 2 Mt. Trata-se de materiais de granulometria muito fina, com mais de 80% < 75 µm, conforme análises de resíduos de 14 aterros diferentes (SPALA *et al.*, 2017) com composição química variada, em função do material serrado mas, basicamente, compostos de pó de rocha podendo ter contribuição de algum insumo da produção. Os finos do beneficiamento são depositados nas próprias empresas (Classe II B, conforme NBR 10004:2004) ou em aterros licenciados pelos órgãos ambientais (Classes II A e II B, conforme NBR 10004:2004). O Estado do Espírito Santo, principal produtor e exportador de mármore e granitos comerciais do país, conta com mais de 40 desses aterros (QUEIROZ; CASTRO, 2018).

Devido à sua e sua finura e sua composição mineral, estudos para seu aproveitamento em produtos para a construção civil são inúmeros, vide Bastos e outros (2013) e Queiróz e Castro (2018). Com o objetivo de reduzir a exploração de matérias primas não renováveis, desenvolver novos materiais e diminuir a pegada ecológica da indústria do cimento, muitos dos estudos focam sua utilização na produção de cimento ou de produtos de base cimentícia tendo se demonstrado a viabilidade técnica do uso de resíduos finos da produção de rochas ornamentais como filers em concreto ou argamassas. Mashaly e outros (2018) verificaram que a substituição de até 20% do cimento por resíduos finos de granito, embora apresentando uma ligeira redução da resistência da pasta cimentícia, melhora a resistência à abrasão, aos efeitos de congelamento/degelo e ao ataque de sulfatos. Medina e outros (2017) afirmam que o resíduo de granito pode se constituir em uma adição ecológica para produtos de base de cimento por apresentar atividade pozolânica e verificaram que resíduos com 66,3% em peso de SiO₂ e superfície específica de 1,35 m²/g apresentaram maior atividade pozolânica que as cinzas volantes, devido à composição aluminossilicática.

David e outros (2016) estudaram o efeito de diversos filers minerais para a produção de ecoconcreto e chegaram à conclusão de que o filer diminuiu a porosidade do concreto, aumentando a durabilidade, e que o aumento da resistência à compressão se deve à finura do filer e não à sua composição. O estudo anterior evoluiu, para uma metodologia de desenho de concretos ecológicos com cimento portland comum e filers minerais, em função da granulometria desses filers e, utilizando a ferramenta de Avaliação de Ciclo de Vida, chegou-se ao conteúdo de filer ótimo entre 20 e 40% (JUHART *et al.*, 2019). No Brasil, a ferramenta de ACV também foi usada para comparar o

impacto ambiental da produção de areia, de argila, de fíler comercial e resíduos de rochas ornamentais de aterros do Espírito Santo, chegando à conclusão de que a reciclagem dos finos de rochas ornamentais apresenta o menor impacto ambiental, dentre esses produtos, embora, se o resíduo exigir secagem prévia com grande consumo energético, dependendo da distância de transporte até o local de consumo, seu impacto pode ser maior que o da extração de areia (REBELLO, 2017).

Sendo a distância um gargalo para o aproveitamento dos resíduos, uma solução é buscar sua utilização em produtos mais valorizados e outra, elaborar no local de geração dos resíduos, o produto comercial final. Produtos valorizados hoje são os concretos leves e celulares, concretos com menor massa específica que os convencionais mas com boa performance. Os concretos leves se utilizam de agregados de baixa densidade para reduzir a massa específica mantendo o volume, efeito que, nos concretos celulares, sem agregados graúdos, é obtido mediante bolhas de ar incorporadas mecanica ou químicamente, homoganeamente distribuídas e estáveis (SILVA, 2015). Além de ter a vantagem de menor peso próprio, quando produzido pré-moldado, facilita o manuseio e transporte, reduz as cargas atuantes na fundação e tem baixa condutividade térmica. Segundo Vasilakakis e outros (2011), seu origem se remonta a 1877, quando Zernikov, produziu uma mistura de cálcio e areia com vapor a alta pressão, embora pouco sólida. Em 1914, Alysworth e Dyers ativam a argamassa de cálcio e areia com pó de zinco ou alumínio, obtendo a patente do produto denominado "rocha porosa artificial". Depois da primeira guerra mundial, que levou à escassez de recursos e energia, na Europa foram promovidas pesquisas na busca de materiais de construção que fossem isolantes térmicos e de baixo custo e, em 1924, o cientista sueco A. Eriksson desenvolveu a base para a produção do concreto celular autoclavado, iniciando-se sua produção industrial em 1929. O número de plantas industriais cresceu muito durante os anos de 1930 e, embora a Segunda Guerra Mundial ralentizou sua expansão, a produção de concreto celular autoclavado, entre 1929 e 1975, aumentou mais de 4.200 vezes no mundo. A partir daí o desenvolvimento continuou com variações na composição e produtos comerciais e marcas diversos, como o concreto com argila expandida como agregado leve (LECA). Desde 2013, o *Istituto Internazionale del Marmo - I.S.I.M.*, em parceria com o grupo Bunker Tek.Sp.Ed, vem desenvolvendo, dentre outros produtos para a construção, concreto celular com agente espumante e incorporando diversos tipos de resíduos, tendo obtido sucesso na incorporação de até 100 kg/m³ de ecofíler de rochas ornamentais. O grupo desenvolveu também equipamentos para a produção e bombeamento em obra (BUONANNO *et al.*, 2016).

O CETEM, em parceria com o I.S.I.M., busca comprovar no Brasil a utilização dos resíduos finos do beneficiamento das rochas ornamentais (Ecofíler) em diversos produtos, principalmente inovadores e de maior valor. Em uma etapa anterior, junto com a Associação Brasileira de Cimento Portland – ABCP, que continua o estudo, já se obtiveram bons resultados com Concreto Celular Autoadensável com 50 e 100 kg/m³ de resíduo e verificou-se que não se desenvolviam reações álcali agregado com resíduos silicáticos nem carbonáticos (QUEIRÓZ; CASTRO, 2018).

2. Objetivo

O objetivo deste estudo é o obter os melhores traços e metodologia de produção de concreto celular para pré-moldados, com fíler de resíduos do beneficiamento de mármore e granito – ecofíler.

3. Material e Métodos

O concreto celular em estudo é do tipo espumoso, no qual se introduzem bolhas na pasta cimentícia adicionando espuma obtida insuflando ar a pressão dentro de uma mistura fluida composta de água e um agente espumante. Para a produção da espuma foi utilizado o gerador da marca Bunker modelo G100 AC e agente espumante da marca Laston, ambos da Itália. Foram elaborados 5 traços considerados válidos pelas propriedades em estado fresco, nos quais foram utilizados cimento CP III-40RS da marca MIZU e dois tipos de resíduos finos do beneficiamento de rochas ornamentais, coletados em aterros de Cachoeiro de Itapemirim -ES: dois de materiais misturados, de composição silicática (MIX 430 e 441) e um de mármore (MAR 600/2). Às misturas adicionou-se um aditivo expansivo, a base de óxido de cálcio (Dry 1, da Chimica Edile) com a finalidade de reduzir a retração comum neste tipo de concreto, pela evaporação de água e por ter uma matriz porosa e deformável (BUONNANO et al., 2016). Toda água utilizada no trabalho é proveniente da rede de abastecimento do CETEM de Cachoeiro de Itapemirim e as misturas foram elaboradas em uma betoneira de capacidade de 120 l de fabricação nacional.

Os resíduos foram caracterizados em um granulômetro laser modelo Mastersizer 2000, da marca Malvern, e a densidade foi determinada por picnometria, no NRES. A composição química foi determinada por FRX, em espectrômetro WDS-2, modelo AXIOS, da marca Panalytical, e a composição mineralógica por DRX pelo método do pó, em equipamento Bruker D4 Endeavour, com software Bruker AXS Diffrac Plus, na Coordenação de Análises Minerais – COAMI do CETEM.

Para se chegar à consistência ideal da espuma, densa e estável para ser efetiva na formação de poros homogêneos na pasta, foi necessário realizar diversos testes e ajustes sobre a quantidade de agente espumante, a pressão do ar e a vazão de água. O procedimento geral da mistura na betoneira foi adicionar primeiro o resíduo e umidificá-lo para evitar o consumo da água do cimento, dificultando a trabalhabilidade da pasta e, a seguir, o cimento, o aditivo e a água. Por último foi adicionada a espuma. Após poucos minutos foi analisado o abatimento com o cone de Hagemann (entre 18 e 24 cm), e medida a densidade em estado fresco.

A cura é feita no ambiente, cobrindo os corpos-de-prova com um filme plástico para evitar evaporação excessiva. As amostras são desenformadas entre sete e dez dias da elaboração. Para cada traço, foram formados 8 corpos de prova para ensaios de resistência à compressão segundo a ABNT NBR 5739, dois para ensaio de retração conforme a norma UNI 11307:2008, a fim de comparar os resultados com aqueles obtidos na Itália e dois corpos de prova para o ensaio de retração, de acordo com a norma americana, ASTM C157, utilizada no Brasil.

4. Resultado

As tabelas 1 e 2 mostram os resultados da caracterização dos resíduos utilizados. Observa-se a granulometria muito fina, próxima à do cimento C-III (BACARJI, 2013), o que indica sua aplicabilidade como filler em termos de granulometria, por ter tamanho suficiente para preencher vazios, melhorando a resistência e trabalhabilidade.

Tabela 1. Características físicas dos resíduos.

	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	Superfície Específica (m^2/g)	Densidade (g/cm^3)
MIX 430	2,607	24,824	102,73	0,87	2,773
MIX 441	2,474	20,952	90,228	0,90	2,624
MAR 600/2	2,228	18,214	73,839	1,06	2,831

Tabela 2. Composição química de todos os resíduos.

Amostra	Composição química (% de óxidos)										
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	PPC
MIX 430	3,5	1,6	16,5	61,5	0,38	0,11	3,6	3,4	0,7	7,1	1,2
MIX 441	4,4	1,6	19,4	59,3	0,37		4,6	3,6	0,77	4	1,1
MAR 600/2	0,16	21,10	0,60	5,80	< 0,1	< 0,1	< 0,1	29,10	< 0,1	0,12	42,70

Após diversas tentativas no gerador de espuma, foi possível chegar à configuração ideal para se obter a densidade entre 78 e 80 kg/m³ utilizando 3% de agente espumante e uma vazão de água de 550 l/h, e com 92% de ar e 8% de água. A etapa da adequada formação da espuma é muito delicada já que além da estabilidade necessária, também se deve garantir a homogeneidade e esfericidade dos poros resultantes no concreto.

Na preparação dos diversos traços, verificou-se que a ordem da colocação dos componentes, o tempo de betoneira e, principalmente a quantidade de água utilizada, afetam muito o resultado. Conseguiu-se obter cinco traços, sem utilização de agregados miúdos, apenas com ecofiler, cimento, aditivo, espuma e água. A Tabela 3 mostra algumas características dos concretos produzidos. Por se tratar de um mix inovador, com grande quantidade de resíduo, a formulação não é detalhada aqui e ainda deve sofrer variações, em função dos resultados.

Tabela 3. Características das pastas produzidas.

Traço	Massa unitária (kg/m^3)	Slump (cm)	Resíduo	Qtde. resíduo (kg/m^3)
1	430	22	MAR 600/2	215
2	794	19	MAR 600/2	197
3	923	19	MAR 600/2	216
4	1.765	19	MIX 427/3	197
5	1.095	22	MIX 427/3	153

O traço 1 resultou muito leve e, como podia se esperar, a resistência à compressão a 8, 14, 21 e 28 dias foi muito baixa (em torno a 0,5 MPa). A mistura estava muito fluida e, provavelmente deveria se esperar mais para desenformá-la. A relação a/c no concreto celular é mais alta que a dos concretos convencionais e, sendo sua cura no ambiente, precisam de mais tempo para desenformar. O traço 2 já apresentou melhores resultados com resistência à compressão aumentando de 1,5 MPa a 7 dias para 2,59 a 28 dias. O traço 3 iniciou com 2,38 MPa a 7 dias e chegou a 3,10 MPa a 14 dias. O traço 4, com resíduos de granito, resultou excessivamente denso

para o procurado (concreto celular de 800-1000 kg/m³ com boa resistência para diversas aplicações como muros e paredes, mas não para aplicações estruturais ou de alto desempenho) e a resistência à compressão a 7 dias foi de 10 MPa. Durante a produção houve aglomeração o que dificultou a trabalhabilidade e a espuma perdeu consistência na mistura. Já o traço 5, também com resíduos de granito, apresentou uma boa consistência e massa específica adequada, mas ainda estava em cura quando da elaboração deste artigo. Os resultados até aqui demonstram que, obviamente, quanto maior for a massa unitária do concreto celular, menor a porosidade e maior será a resistência à compressão uniaxial.

Quanto à retração, pela adaptação do método italiano, tanto o Traço 1 quanto o Traço 2, apresentaram 0,058% e 0,048% de retração após 28 e 31 dias respectivamente, confirmando os resultados obtidos pelo IS.I.M. para o uso de resíduos de mármore como Ecofler de concreto celular, curado no ambiente e com filme plástico e condizentes com os encontrados por Tezuka (1989), de 0,038% e Nambiar (2009), de entre 0,07% e 0,09% para concretos celulares espumosos. A efetividade do agente expansivo utilizado só poderá ser comprovada ao se comparar com uma mistura sem esse aditivo. Os resultados de retração, de acordo à norma C157 resultaram em 0,126% para o Traço 1 aos 32 dias e 0,2% para o Traço 2 aos 31 dias. Os valores de retração obtidos por este método resultaram elevados e divergentes com os calculados pelo método anterior, com o qual este assunto deve ser melhor investigado.

Os resultados apresentados até o momento não são conclusivos da viabilidade de uso de grande quantidade de resíduos de mármore e granito, como ecoflers de concreto celular, e o estudo continua com a avaliação da resistência à compressão e o monitoramento da retração na secagem, com as amostras produzidas. Serão avaliados ainda, a absorção de água e o sistema poroso por microscopia eletrônica, a condutividade térmica, a resistência ao arrancamento e, se possível, a determinação do módulo de elasticidade. Observou-se que o concreto celular com espuma é bastante sensível durante seu processo de produção. A densidade da espuma é fundamental para que se obtenha a consistência de “mousse” desejada que garanta a estabilidade e homogeneidade das bolhas na pasta. A ordem da inserção dos componentes da mistura e o tempo de produção também parecem influenciar no produto final. Os resíduos devem ser bem umidificados antes de adicionar o cimento sob perigo de se produzirem grumos dificultando a trabalhabilidade da massa, mas água em excesso, torna a pasta muito fluida. A formulação da mistura deve ser cuidadosa e considerando nos cálculos a água que está incorporada na espuma.

5. Agradecimento

Ao CNPq pela bolsa concedida, ao CETEM/NRES, ao Paolo Marone do Istituto Internazionale del Marmo e a Paschoale e Andrea de Bunker, a ABCP e aos aterros pelo fornecimento dos resíduos e demais informações. Agradeço o auxílio dos colegas do NRES, Carlos Eduardo Vandermurem e a Leonardo Cattabriga na elaboração deste trabalho.

6. Referências Bibliográficas

ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. **Balço das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais em 2018**. Informe 01/2019. 17 pp. 2019.

AYLSWORTH, Jonas W.; DYER, Frank L **Porous artificial stone and its production**. US patent 1087098A. 17 Fev, 1914.

BACARJI, E., TOLEDO FILHO, R.D., KOENDERS, E.A.B., FIGUEIREDO, E P., LOPES, J.L.M.P. Sustainability perspective of marble and granite residues as concrete fillers. **Construction and Building Materials** 45 (2013) pp 1 -10. Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.03.032>

BASTOS, R.S.; ULIANA, J.G; CALMON, J.L; TRISTAO, F.A; VIEIRA, G.K. Revisão bibliográfica dos estudos sobre a aplicação da lama do beneficiamento de rochas ornamentais na produção de materiais de construção. In: 55º Congresso Brasileiro do Concreto. CBC 2013, Gramado - RS. In: **...Anais**. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto - IBRACON, 2013. v.1. p.1-16.

BUONANNO P.; D'AMORE M.; MARONE P. Manuale Tecnico da Cantiere: Risultati della Ricerca Applicata su CLC & MLC - Cementi Leggeri Cellulari & Malte Leggere Cellulari. 2016. Bunker Tek Sped. IS.I.M, 69 pp.

DAVID GA, JUHART J, KRISCHEY E, MITTERMAYR F, KRÜGER M. Eco-concrete for precast elements with effective mineral micro-and eco-fillers. In **Concrete with Supplementary Cementitious materials**. 2016.

JUHART, J. et al. Functional and environmental performance optimization of Portland cement-based materials by combined mineral fillers. **Cement and Concrete Research**, v. 122, p. 157–178, 1 ago. 2019.

MASHALY A.O.; SHALABY B.N.; RASHWAN M.A. Performance of mortar and concrete incorporating granite sludge as cement replacement, **Construction and Building Materials**, v. 169, 2018, Pages 800-818, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.046>.

MEDINA G.; SÁEZ DEL BOSQUE I.F.; FRÍAS M.; SÁNCHEZ DE ROJAS M.I.; MEDINA, C. Energy performance and calorimetric behaviour of cements bearing granite sludge, **Powder Technology**, Volume 356, 2019, pages 517-527, ISSN 0032-5910, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.08.080>.

NAMBIAR, E.K.K.; RAMAMURTHY, K. Shrinkage Behavior of Foam Concrete. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 21, n. 11, p. 631–636, nov. 2009.

QUEIRÓZ, F.C., CASTRO, N.F. Utilização de resíduos de rochas ornamentais como Ecofiler de concreto autodensável. In: Jornada do Programa de Capacitação Interna do CETEM, 7. Rio de Janeiro, Anais...Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018.

REBELLO, T.A. Avaliação do ciclo de vida do processamento de lama do beneficiamento de rochas ornamentais: um estudo comparativo com areia, argila e filer. 2019. 138 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental) Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, Vitória, 2019.

SPALA, S.T.; CASTRO, N.F.; FREIRE, L.C. Caracterização tecnológica de resíduos de beneficiamento de rochas ornamentais para seu uso em concreto. In: Jornada De Iniciação Científica, 25. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2017. 5p.

SILVA, C.A. de O. Estudo de dosagem e avaliação de concreto celular com fins estruturais. 2015. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil: Estruturas) – Centro de Tecnologia, Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2015.

TEZUKA, Y. Concretos Especiais. In: Simpósio de desempenho de materiais e componentes de construção civil, 2. 1989, Florianópolis. Anais...1989. p. 182-194.

VASILAKAKIS, D., EDELMANN, F.T., & MORL, L. (2011). Die Herstellung und Charakterisierung von Kupfer-Chrom- und Titanoxidkatalysatoren auf Basis Porenbeton zur katalytischen Nachverbrennung von flüchtigen organischen Stoffen. Tese Doutorado. Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik. Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.

Construção e aperfeiçoamento da base de informações do CETEM/MCTIC, para a aplicação dos indicadores dos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) na mineração

Conception and improvement of CETEM/MCTIC databases aiming the application of the Sustainable Development Goals (SDG) indicators in Mining

Fernando Ferreira de Castro

Bolsista PCI-DC, Psicossociólogo, M.Sc.

José Antônio Sena do Nascimento

Supervisor, Geógrafo, D.Sc.

Resumo

Este projeto envolve a atualização e análise dos dados de produção do setor mineral brasileiro, do Mineraldata/CETEM. A pesquisa consiste na ampliação dos bancos de dados do CETEM mediante a incorporação de indicadores socioeconômicos e ambientais, relacionados à construção de indicadores de acompanhamento dos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS). Realizou-se amplo levantamento de séries históricas estatísticas, obtidas através de cooperações e parcerias com instituições oficiais na área de economia mineral, objetivando a precisão do PIB mineral e avaliação da arrecadação e uso da Compensação Financeira pela Extração Mineral (CFEM). Este levantamento confluiu para um estudo de caso sobre impactos socioeconômicos do rompimento da barragem de Brumadinho-MG e o uso da CFEM nos municípios direta e indiretamente afetados, contemplando indicadores econômicos e socioambientais e a construção de indicadores ODS. Paralelamente, realizou-se estudo para estimar o uso da água na mineração, em parceria com outras instituições, sobre as substâncias: ferro, cobre e alumínio, as principais substâncias metálicas produzidas no Brasil, que pela ótica da produção por mina/empresa, utiliza coeficientes técnicos para estimar o uso da água nas atividades extrativas minerais. Os resultados corroboram para avaliar o uso da CFEM, da água na mineração e a incorporação de indicadores ODS do setor mineral.

Palavras chave: mineraldata; produto interno bruto do setor mineral; CFEM; geoprocessamento; objetivos do desenvolvimento sustentável na mineração.

Abstract

This project involves the update and analysis of production data from Mineraldata / CETEM. The research consists of upgrading CETEM's databases by incorporation socioeconomic and environmental indicators related to the monitoring of the Sustainable Development Goals (SDGs). A comprehensive survey of statistical time series, obtained through cooperation and partnerships with official institutions in mineral economy, aiming the accuracy of mineral GDP and evaluation of the taxing and use of the Financial Compensation for Mineral Extraction (CFEM). This survey led to a case study on the socioeconomic impacts of the Brumadinho-MG dam disruption and the use of CFEM in the municipalities directly and indirectly affected, including economic and socio-environmental indicators and the construction of SDG indicators. In parallel, a study was conducted to

estimate the use of water in mining, in partnership with other institutions, about the substances: iron, copper and aluminum, the metallic substances majorly produced in Brazil, which from the perspective of mine/company production, uses technical coefficients for estimating water use in mineral extraction activities. The results corroborate to evaluate the use of CFEM, water usage in mining and the incorporation SDG indicators in the mineral sector.

Key words: mineral data, mineral sector gross domestic product (GDP), CFEM royalties, geoprocessing; sustainable development goals in mining.

1. Introdução

Este projeto finda a atualização dos bancos de dados existentes no CETEM, especificamente a atualização do Mineraldata com os dados mais recentes disponíveis nas fontes oficiais do setor mineral brasileiro, e a ampliação das bases de informações associadas, para a incorporação de aspectos socioeconômicos, ambientais e espaciais, a fim de ampliar o escopo de análises sobre o setor, através da construção de um estudo de caso piloto, e da construção de uma metodologia para a incorporação de indicadores alinhados aos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) da mineração. O projeto é parte do Grupo de Economia Mineral e Sustentabilidade, fundado no início deste ano no CETEM e o cronograma de atividades antevê um tempo de realização de dois anos. As atividades realizadas até o estágio atual do projeto estão descritas na seção resultados. O projeto envolveu a realização de cooperações e parcerias com outras instituições e aquisição do *software* ArcGIS para a utilização de técnicas de geoprocessamento.

2. Objetivo

O objetivo geral deste projeto consiste na manutenção e ampliação das fontes de dados existentes no CETEM/MCTIC com o intuito de agregar aspectos socioambientais sobre o setor mineral brasileiro, de forma a construir uma base de informações alinhada com a construção de indicadores para uma avaliação dos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) na mineração. Os objetivos específicos deste projeto foram:

- Atualização periódica do Mineraldata, a partir dos anuários e índices estatísticos mais recentes disponibilizados por fontes oficiais do setor;
- Levantamento de séries históricas estatísticas de indicadores socioeconômicos e ambientais, a partir de fontes de dados oficiais, como: IBGE, IPEA, CFEM/ANM, IBRAM, Datasus e outras fontes governamentais;
- Pesquisa e aprimoramento de dados geoespaciais sobre as bases de dados oficiais do setor mineral, a fim de permitir a aplicação de técnicas de geoprocessamento e análises espaciais;
- Avaliação e aperfeiçoamento das bases de dados sistematizadas para a construção de séries históricas de indicadores de sustentabilidade do setor mineral, levando em consideração os ODS aplicados à mineração.

3. Material e Métodos

Levando-se em consideração os objetivos geral e específicos, acima descritos, a primeira etapa metodológica consistiu na pesquisa periódica por atualizações nos índices estatísticos oficiais do setor mineral, contemplando a sua revisão e constante atualização na base de dados Mineral Data/CETEM/MCTIC. A segunda etapa da metodologia foi o levantamento de longas séries históricas de estatísticas econômicas e de indicadores sociais e ambientais, oriundas de fontes de dados oficiais, a partir do qual foi definido um estudo de caso sobre o tema do rompimento da barragem de Brumadinho-MG, que foi avaliado pelo ponto de vista dos indicadores socioeconômicos e ambientais disponíveis. A terceira etapa metodológica consistiu na pesquisa e incorporação de informações geoespaciais de dados estatísticos do setor mineral, nos municípios afetados diretamente e indiretamente pela tragédia, para o refino e implantação de técnicas de geoprocessamento e análises espaciais. A quarta metodológica se constituiu na avaliação da base de dados para a implantação de indicadores de sustentabilidade ao estudo de caso, a partir do aprimoramento das séries históricas com base na metodologia ODS aplicados a mineração. Outro desdobramento deste projeto envolve a formalização de parcerias e cooperações técnicas, com as instituições: Ministério de Minas e Energia (MME), Agência Nacional de Mineração (ANM), Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM), Escola Nacional de Ciências Estatísticas (ENCE/IBGE), o Instituto de Pesquisas Econômicas Aplicadas (IPEA), Universidade Federal do Paraná (UFPR) e a Wirtschaftsuniversität Wien (WU – Universidade de Viena).

4. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos serão discutidos segundo cada objetivo geral e específico. A adequação e execução da estratégia metodológica vêm se realizando de forma concomitante a realização do projeto e dos objetivos propostos, uma vez que os objetivos se interrelacionam e dependem de cooperações. Esta estratégia foi principiada por um amplo levantamento de informações e séries históricas estatísticas, sobre o setor mineral e sobre os indicadores socioeconômicos e ambientais relacionados disponíveis, que foram avaliados e sistematizados para o tratamento estatístico e análises subsequentes, levando em consideração também a incorporação de análises geoespaciais, com o uso de técnicas de geoprocessamento, e a construção de indicadores ODS aplicados ao setor mineral. Estes levantamentos foram realizados pelo Grupo de Economia Mineral e Sustentabilidade e através de parcerias com outras instituições (que serão descritas adiante). A seguir serão discutidas as etapas metodológicas realizadas e em andamento.

4.1. Mineraldata

Em 2019 foram disponibilizadas atualizações nos índices do setor mineral relativos ao ano anterior e novos anuários estatísticos referente ao ano vigente. Entre os anuários e índices disponíveis no Mineraldata, o Anuário Estatístico Mineral, setor metalúrgico e o setor de não-metálicos, disponibilizou atualizações nos dados do ano anterior (ano base 2016), resultando na revisão e atualização de dados previamente incorporados. Os novos

índices estatísticos disponibilizados este ano foram: o Anuário Estatístico Mineral (2017), Sumário Mineral Brasileiro (extrato parcial, 2017), Anuário Mineral Brasileiro (Principais substâncias metálicas, 2018) e Anuário da Associação Brasileira do Alumínio (ABAL) (2018). O anuário da Associação Nacional para a Difusão de Adubos (ANDA) e o Anuário do Sindicato Nacional das Indústrias de Cimento (SNIC) não tem foram atualizados. Todas as demais atualizações se encontram disponíveis para acesso e exportação no Mineral Data/CETEM, abrangendo 429 séries, 48 substâncias, entre os 4 índices estatísticos do setor mineral atualizados. A plataforma foi acessada por mais de 7 mil usuários desde dezembro de 2018.

4.2. Construção de séries históricas de estatísticas socioeconômicas ampliadas

Para além dos dados de produção foram levantadas e sistematizadas outras bases de informações de outras fontes de dados oficiais, tais como: MME, ANM, IBGE, IBRAM, IPEA, Datasus, FIRJAN, IMF (International Monetary Fund), BCM (Banco Central Mundial), ANP (Agência Nacional do Petróleo), CNI (Confederação Nacional de Indústrias) e CPRM (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais).

Inicialmente, foram sistematizadas séries históricas estatísticas ampliadas sobre o PIB brasileiro desde 1970, com base na CNAE 1.0 e 2.0, para a mensuração do PIB da indústria extrativa mineral, da indústria do Petróleo e de Energia, do setor de metálicos e não-metálicos e por fim do PIB do setor de Transformação Mineral. Outros dados necessários também foram levantados para o cálculo da participação dos setores de atividade da mineração sobre o PIB brasileiro.

Ao longo do processo de concepção, aprimoramento e sistematização destas bases estatísticas, buscou-se o balizamento dos dados com os dados projetados sobre o setor através da Sinopse Mineral do MME e das estatísticas disponibilizadas pelo IBRAM. Nesta parceria formou-se o Grupo de Economia Mineral, contemplando CETEM-MME-IBRAM, para a troca de informações, alinhamento de metodologias e revisão de dados. Realizou-se uma avaliação abrangente da evolução do setor, e o balizamento das informações e das bases de dados utilizadas, conjuntamente ao MME e o IBRAM, colaborou para uma nova atualização da Sinopse Mineral 2018 (revisão), pelo MME em seu site oficial em julho de 2019. Outras pesquisas nesta parceria estão em andamento.

4.3. Pesquisa e aprimoramento da base de dados para incorporação de análises espaciais e a utilização de técnicas de geoprocessamento

No início do ano de 2019 ocorreu o rompimento da barragem do Córrego do Feijão em Brumadinho-MG, de responsabilidade da empresa VALE S/A, a qual armazenava rejeitos da extração de minério de ferro. A tragédia gerou grande repercussão na mídia nacional e internacional, demonstrando a necessidade de ampliação dos métodos de avaliação dos impactos econômicos e socioambientais associados à atividade mineral.

O estudo de caso de Brumadinho serviu para testar a metodologia de utilização dos indicadores sistematizados com aspectos socioeconômicos e ambientais, através das técnicas de geoprocessamento. Inicialmente foi considerado o acervo georeferenciado disponibilizado pelo IBGE (IBGE, 2019), que abarcava 18 municípios

vizinhos à Brumadinho, que são considerados como os principais afetados pelo escoamento do rejeito de minério de ferro através da Bacia Hidrográfica do rio Paraopeba. A primeira etapa deste estudo de caso considerou os aspectos relacionados à produção mineral destes municípios, com base na Diretoria de Planejamento e Arrecadação-DIPAR da ANM, que estima a arrecadação da CFEM, que foram avaliados no nível das substâncias agrupadoras e específicas produzidas, municípios e empresas envolvidos. Em seguida foi realizado um extenso levantamento de dados socioeconômicos e ambientais sobre os 18 municípios, a partir de inúmeras bases de dados, que são: área e densidade demográfica, estimativas populacionais, IDH e IDHM (Coordenação de População e Indicadores Sociais-COPIS/IBGE; Diretoria de Geociências-DGC/IBGE; Índice de Desenvolvimento Humano-IPEA); Produto Interno Bruto municipal, PIB *per capita*, Valor Adicionado Bruto setorial e impostos arrecadados (Sistema de Contas Nacionais-CONAC/IBGE); características da população e dos domicílios (Censo 2000; Censo 2010, IBGE); trabalho e renda, população ocupada e rendimento médio (Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílio-PNAD/IBGE); taxa de escolarização, alfabetização, acesso ao ensino fundamental e médio, estabelecimentos de ensino e índice IDEB (IBGE; IDEB/INEP; Plano Nacional de Educação-PNE/ME); taxa de mortalidade infantil, taxa de mortalidade materna, acesso a esgotamento sanitário, água potável e número de estabelecimentos de saúde do SUS (DATASUS); incidência da pobreza, pobreza extrema, índice de Gini (Pesquisa de Orçamento Familiares-POF/IBGE); características da administração pública, conselhos gestores municipais, planos gestores municipais, programas habitacionais, programas de transporte, programas de saúde, conselhos gestores ambientais, gestão de riscos e desastres, instrumentos de planejamento territorial municipal, legislação ambiental municipal e gestão da Política de Saneamento Básico (Pesquisa de Informações Básicas Municipais-MUNIC/IBGE).

Os dados obtidos foram agrupados e sistematizados, a fim de estejam adequados para a futura incorporação de atributos georeferenciados, para a utilização de técnicas de geoprocessamento através do *software* ArcGIS, permitindo a ampliação do escopo de avaliação das atividades econômicas e socioambientais do setor mineral, tendo por base a construção da metodologia deste estudo de caso. No estágio atual está em construção a estratégia de ampliação desta base com a inclusão de outros municípios, e seus respectivos dados socioeconômicos e ambientais, para ampliação da análise, que está sendo realizada em conjunto com a ENCE.

4.4. Aperfeiçoamento e implantação de indicadores ODS aplicados ao Setor Mineral Brasileiro

Os levantamentos de dados e sistematização realizados também foram organizados de forma a contemplar uma avaliação segundo cada um dos 17 Objetivos do Desenvolvimento Sustentável propostos pela ONU (2016), a partir da estruturação de uma correlação entre os inúmeros indicadores socioeconômicos e ambientais existentes e as metodologias para indicadores relacionados aos 17 ODS, segundo a metodologia originalmente proposta pela ONU e também com base na publicação da Universidade de Columbia (EUA), intitulada “*Mapping mining to the Sustainable Development Goals: an atlas*” (UNDP, 2016), que articula aspectos específicos da atividade econômica do setor mineral e indicadores socioambientais necessários para a construção de indicadores ODS. Esta abordagem conduziu a incorporação de outras bases de dados, como: famílias

cadastradas no CADÚnico e condições de vida e renda das famílias com baixa renda (Ministério do Desenvolvimento Social-MDS); dados da Pesquisa Agrícola Municipal (PAM/IBGE), Produção Extrativa Vegetal e da Silvicultura (PEVS/IBGE); Pesquisa Pecuária Municipal (PPM/IBGE); saúde, saneamento e bem estar (FIRJAN; Datasus; Índice Mineiro de Responsabilidade Social-IMRS); entre outros. Este estudo está em andamento, vem sendo realizado em parceria com a ENCE, e objetiva, além da sistematização de dados e construção/revisão de sua metodologia, a produção de um artigo científico em revista indexada.

4.5. Cooperações e parcerias interinstitucionais

Desde a fase inicial deste projeto vêm sendo realizados contatos, parcerias e a formalização de cooperações técnicas com diversas instituições com o intuito de embasar e compartilhar as metodologias e as bases de dados existentes sobre a Economia do Setor Mineral, organizada e sistematizada pelo Grupo de Economia Mineral e Sustentabilidade. Diversos trabalhos técnicos e trocas de informações vem sendo realizados desde o início do ano e algumas cooperações estão oficializadas e outras se encontram em fase de desfecho dos termos de cooperação. As parcerias e cooperações em atividade desde o início do projeto são: (1) IBGE (CONAC e Presidência) – Estudos de Economia Mineral e levantamento de séries históricas estatísticas do Setor Mineral, para a mensuração do PIB mineral, produção segundo a CNAE 2.0, e outros cálculos econômicos sobre dados setoriais; (2) Cooperação: ENCE/IBGE - Treinamento em Geoprocessamento; aquisição de bases georeferenciadas e parceria técnica (ENCE/IBGE - Julia Strauch); (3) Cooperação: CETEM/MME – Através do Setor de Economia Mineral (Sandra Ângelo) realizou-se o compartilhamento de dados e metodologias sobre a economia do setor mineral, formou-se um grupo de trabalho para atualização da Sinopse Mineral 2018 do MME; (4) Cooperação: CETEM/IBRAM – o IBRAM passou a integrar o Grupo de Economia Mineral e Sustentabilidade do CETEM e colabora em pesquisas e contatos institucionais com empresas do setor mineral; (5) Cooperação: WU-Wien/CETEM/UFPR – A cooperação internacional se realiza através da Universidade de Viena (Áustria), tem como objeto as contas econômicas-ambientais do uso da água na mineração, especificamente para a produção de Al, Cu, Fe, através do levantamento de dados estatísticos, perfil produtivo e empresas ligadas a produção dessas substâncias, processos produtivos e de transformação e realização de contatos institucionais com as empresas, entre outras informações, que compõem uma ampla base de dados. Esta cooperação também conta com a Universidade Federal do Paraná, e desde março até setembro de 2019 foram realizadas 10 reuniões; (6) Cooperação: CETEM/IPEA – tem como objetivo a realização de estudos e análises econômicas sobre a produção do setor mineral brasileiro e a sua participação no PIB nacional, além da construção indicadores ODS para mineração, em especial o ODS 12 (Padrões de Produção e Consumo Sustentável).

5. Conclusão

Este projeto está em andamento e de acordo com o cronograma previsto, com prazo total de dois anos. Nos primeiros nove meses foram realizadas as etapas iniciais de levantamento de dados de produção, socioeconômicos e ambientais, os contatos e a celebração de parcerias institucionais, a seleção do estudo de

caso, a ampliação da base de dados para a construção de indicadores alinhados aos ODS e o treinamento e cooperação com ENCE para análises geoespaciais. No âmbito dessas análises, o Grupo de Economia Mineral e Sustentabilidade adquiriu o *software* ArcGIS. O projeto também contou com 3 estagiários: Luciana Andrade, graduanda em economia (Jan.-Abr./2019), Ricardo Ferreira, graduando em Engenharia de Produção, e Matheus Barreto, graduando em Estatística, ambos ativos no Grupo de Economia Mineral e Sustentabilidade, supervisionado por José Antônio Sena do Nascimento. Foram realizados extensos levantamentos e sistematizações, para consolidar uma avaliação socioeconômica e ambiental do estudo de caso, os estudos geoespaciais preliminares através da utilização do geoprocessamento e, a sistematização e construção preliminar de indicadores ODS para o setor mineral. Para o próximo semestre, realizar-se-á a apresentação do estudo na XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa (ENTMME) e a publicação de um artigo em revista científica indexada, além da continuação das etapas seguintes previstas no projeto.

6. Agradecimento

Os meus mais sinceros agradecimentos a toda a equipe de pesquisadores, servidores, técnicos e funcionários do CETEM, os quais são inigualáveis no bom convívio, respeito e um clima agradável. Em especial, agradeço ao tecnólogo sênior José Antônio Sena do Nascimento, que acolheu meu projeto de pesquisa com a sua supervisão, e ampliou os meus conhecimentos em nível interdisciplinar, e me aproximando de temáticas de grande interesse pessoal. Agradeço também aos bolsistas Ricardo Peiter e Matheus Barreto.

7. Referências Bibliográficas

- BRASIL. Anuário Mineral Brasileiro. Departamento Nacional de Produção Mineral. Brasília: DNPM. 2019.
- BRASIL. Sumário Mineral, v. 36. Departamento Nacional de Produção Mineral. Coords. Thiers Muniz Lima, Carlos Augusto Ramos Neves. Brasília: DNPM, 2018.
- BRASIL. Sumário Mineral – principais substâncias metálicas. Departamento Nacional de Produção Mineral. Brasília: DNPM, 2019.
- BRASIL. Anuário Estatístico – Setor Metalúrgico. Ministério de Minas e Energia. Brasília: MME. 2019.
- BRASIL. Anuário Estatístico – Setor de Não-Metálicos. Ministério de Minas e Energia. Brasília: MME. 2019.
- ABAL – Associação Brasileira do Alumínio. Anuário Estatístico da ABAL 2018. Brasília: ABAL. 2019.
- ENRÍQUEZ, Maria Amélia (coord.). Contradições do desenvolvimento e o uso da Cfm em Canaã dos Carajás (PA). Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Análises Sociais e Econômicas-IBASE. 2018.
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Cidades. [online]. 2018. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 12 dez. 2018.
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Séries históricas e estatísticas. [online]. S.d. Disponível em: <<https://seriesestatisticas.ibge.gov.br/>>. Acesso em: 12 dez. 2018.

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

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Sistema IBGE de Recuperação Automática. [online]. S.d. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br>>. Acesso em: 12 dez. 2018.

IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração. Produção Mineral Brasileira 2016. [online]. 2016. Disponível em: <http://www.ibram.org.br/150/15001005.asp?ttCD_CHAVE=30135>. Acesso em: 12 dez. 2018.

MME – Ministério de Minas e Energia. Plano Nacional de Mineração 2030. Brasília: MME, 2011. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1732821/Book_PNM_2030_2.pdf/f7cc76c1-2d3b-4490-9d45-d725801c3522>. Acesso em: 23 nov. 2018.

ONU - Organização das Nações Unidas. Sistema de Contas Econômicas Ambientais 2012 - Marco Central. Brasília: United Nations. 2016. Disponível em: <https://repositorio.cepal.org/bitstream/handle/11362/40850/1/S1601340_pt.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2018.

ONU – Organização das Nações Unidas. Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável. [online]. ONUBR. 2018. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/pos2015/agenda2030/>>. Acesso em: 23 nov. 2018.

PAULANI, Leda Maria; BRAGA, Márcio Bobik. A nova contabilidade social: uma introdução à macroeconomia. 4ª ed. São Paulo: Saraiva. 2012.

PNUD - Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento. Atlas: mapeando os objetivos de desenvolvimento sustentável na mineração. Relatório Branco. Columbia Center on Sustainability; World Economic Forum; SDSN. Ago, 2017.

UN - United Nations. Framework for the development of environmental statistics (FDES 2013). Studies in methods, series M, n. 92. New York: Department of Economic and Social Affairs. 2017.

UNDP - United Nations Development Programme; CCSI - Columbia Center on Sustainable Investment. Mapping Mining to the Sustainable Development Goals: an atlas. New York: White Paper/World Economic Forum. July, 2016.

Avaliação do ciclo de vida da produção de areia, brita e agregados reciclados para a construção civil

Life cycle assessment of sand, gravel and recycled aggregates production for civil construction

José Luis Saravia Ocharán
Bolsista PCI, Eng. Ambiental, M. Sc.

Francisco Mariano da Rocha de Souza Lima
Supervisor, Eng. Mineral, D. Sc.

Resumo

A demanda pelos agregados naturais e reciclados para a construção civil vem associada a passivos ambientais consequentes dos próprios processos de produção que precisam ser analisados considerando os seus ciclos de vida. O objetivo do trabalho é avaliar comparativamente os impactos ambientais associados à produção de areia, brita e agregados reciclados, através da metodologia de Avaliação do Ciclo de Vida, baseada na norma ISO 14040, e por meio de estudos de caso no estado de São Paulo. O método de avaliação dos impactos ambientais foi o ReCiPe e o *software* para o tratamento dos dados foi o SIMAPRO. Os resultados demonstraram que os maiores impactos nas produções desses agregados, naturais e reciclados, estão associados a Mudanças Climáticas para a Saúde Humana, Mudanças Climáticas para a Qualidade dos Ecossistemas e Depleção de Recursos Fósseis. Evidenciou-se também que na produção de agregados reciclados os danos nas categorias de Saúde Humana, Qualidades dos Ecossistemas e Recursos Naturais foram 21,3%, 26,8%, 30,4% superiores que na produção de areia, e, 54,5%, 46,6%, 67,2% por acima da produção de brita, devido, principalmente, ao transporte dos resíduos da construção civil e demolição e do consumo de combustível diesel.

Palavras chave: avaliação do ciclo de vida, reciclagem de resíduos, mineração urbana.

Abstract

The demand for natural and recycled aggregates for civil construction is associated with environmental liabilities resulting from the production processes that need to be analyzed considering their life cycles. The aim of this work is to evaluate the environmental impacts associated with the production of sand, gravel and recycled aggregates, through the Life Cycle Assessment methodology, based on ISO 14040, and by means of case studies in the São Paulo state. The environmental impact assessment method was ReCiPe and the data processing software was SIMAPRO. The results showed that the greatest impacts on the production of these aggregates, natural and recycled, are associated with Climate Change for Human Health, Climate Change for Ecosystem Quality and Depletion of Fossil Resources. It was also evidenced that in the production of recycled aggregates the damages in the Human Health, Ecosystem Qualities and Natural Resources categories were 21.3%, 26.8%, 30.4% higher than the sand production, and 54.5%, 46.6%, 67.2% above the gravel production, due to the transportation of construction and demolition waste and diesel fuel consumption.

Key words: life cycle assessment, waste recycling, urban mining.

1. Introdução

O setor da construção civil é responsável por atender as necessidades de infraestrutura, moradia e por desenvolver a economia de diversos países. Porém, consome mais de 40% de matérias-primas e gera aproximadamente 35% dos resíduos sólidos do mundo (ROSADO et al. 2017). No Brasil, a geração de resíduos da construção e demolição (RCD) varia entre 400 e 700 kg/habitante/ano representando quase 50% a 60% de todos os resíduos sólidos gerados nas cidades brasileiras, sendo que aproximadamente 40% dos RCD são reciclados (FRASSON, 2017). O restante é depositado em aterros sanitários ou destinado irregularmente causando a proliferação de vetores, a poluição do solo e das fontes de água e o entupimento de canais de água e esgoto (DELBIANCO, 2018; ABRECON, 2015). Os RCD também são compostos por uma fração mineral formada principalmente de silicatos (SiO_2), aluminatos (Al_2O_3) e óxidos alcalinos (CaO) presentes em concretos, argamassas, cerâmicos, aglomerantes e rochas (ULSEN et al., 2010). Essas bases minerais podem ser reaproveitadas para fabricação de agregados reciclados na pavimentação de estradas e calçadas, na fabricação de concreto e blocos cerâmicos, na proteção e contenção de taludes, entre outros (GHANBARI et al. 2018; LUZ, ALMEIDA, 2012).

Preocupações ambientais nas últimas décadas têm aprofundado a aplicação da Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) em diversos produtos do setor da construção civil, contemplando a extração de recursos naturais, passando pela fabricação de matérias-primas e insumos, construção, uso, demolição e destinação final dos RCD (YAZDANBAKSHI et al., 2018; ROSADO et al., 2017; HOSSAIN et al., 2016; BLENGINI et al., 2012; MERCANTE et al., 2012; MARINKOVIC et al., 2010). Portanto, estudos em ACV são fundamentais para o desempenho ambiental da produção agregados naturais e reciclados como base desse setor econômico.

2. Objetivo

O objetivo foi realizar uma avaliação comparativa dos potenciais impactos ambientais da produção de areia, brita e agregados reciclados para o estado de São Paulo.

3. Material e Métodos

Com o propósito de determinar os potenciais impactos ao meio ambiente foi usada a metodologia da ACV embasada na norma ISO 14040 (ABNT, 2009). Essa metodologia permite identificar e medir os impactos ambientais de um produto, serviço ou organização, sendo dividida em 04 etapas básicas: 1) definir o objetivo e o escopo; 2) analisar o inventário do ciclo de vida; 3) avaliar os impactos ambientais no ciclo de vida, e 4) interpretações das etapas anteriores (ABNT, 2009).

3.1. Escopo da ACV

As unidades funcionais comparativas foram as produções de 01 tonelada de areia, 01 tonelada de brita, 01 tonelada de agregados reciclados. A Figura 1 mostra as operações de produção dos agregados naturais e reciclados para o setor da construção civil e as fronteiras consideradas no presente trabalho.

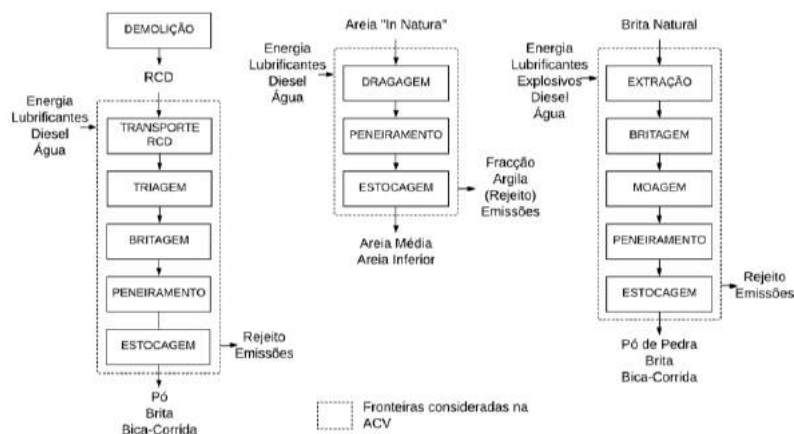


Figura 1. Produção de agregados naturais e reciclados e fronteiras consideradas no estudo de ACV.

Os dados primários da extração de areia foram coletados da Companhia Itabras Mineração LTDA e os dados da produção de agregados reciclados foram da Companhia Soluções em Beneficiamento e Comércio de Resíduos Sólidos LTDA, ambas localizadas no município de Jundiá. Os dados da produção de brita foram obtidos a partir do estudo de Rosado et al. (2017) por terem trabalhado no município de Limeira em São Paulo.

A Companhia Soluções em Beneficiamento e Comércio de Resíduos Sólidos LTDA recebe RCD contendo aproximadamente 20% de materiais indesejáveis como plásticos, madeira, ferro, gesso, etc. que são descartados na etapa de triagem. Posteriormente, o RCD limpo é britado e peneirado para finalmente ser classificado em Pó-Areia, Brita 0, Brita 1, Brita 2, Brita 3 e Bica-Corrida.

A Companhia Itabras Mineração LTDA extrai areia no leito do rio Jundiá e da escavação do solo na beira do rio. As operações se iniciam com a dragagem da areia que posteriormente é encaminhada para as peneiras onde é finalmente classificada e estocada em areia média e em areia inferior com frações menores de argila.

Com base em Rosado et al. (2017), a produção de brita começa com a extração do minério, passando por operações de britagem, moagem, peneiração e estocagem do Pó de Pedra, Brita 0, Brita 1 e Bica-Corrida.

Não foi contemplado o transporte interno de matérias-primas e insumos na produção de areia, brita e agregados reciclados. Considerou-se uma distância de 10 km para o transporte dos RCD até a usina de reciclagem.

3.2. Inventário do ciclo de vida (ICV)

O ICV envolve a coleta de dados e cálculos para quantificar as entradas e saídas de um sistema produto segundo as fronteiras de estudo (MARINKOVIC et al., 2010). Os dados primários e secundários foram referentes às matérias-primas, insumos, eletricidade, combustíveis, lubrificantes, água, produtos finais e resíduos sólidos para cada unidade funcional. As emissões foram calculadas pela base de dados Ecoinvent v.3.0.

3.3. Método de avaliação de impacto do ciclo de vida

A metodologia de avaliação do ICV foi RECIPE v.1.08 e o *software* usado foi SIMAPRO. Essa metodologia mostra 17 categorias de impacto ambiental vinculadas a 03 categorias de danos ao meio ambiente, Saúde Humana, Qualidade dos Ecossistemas e Recursos Naturais.

4. Resultados e Discussão

O ICV mostrando os principais fluxos de entrada e saída da produção de agregados naturais e reciclados é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. ICV para a produção de 01 t de areia, 01 t de brita e 01 t de agregado reciclado.

Fluxos de Entrada		Areia	Brita	Reciclado	
<i>Matéria-Prima & Insumos</i>	Areia Natural "in natura" (t)	1,127	--	--	
	Basalto (t)	--	1,05	--	
	RCD (t)	--	--	1,25	
	Explosivo (tovex) (kg)	--	0,145	--	
	Eleticidade (kWh)	2,4925	3,720	1,4824	
	Água (m ³)	2,0748	0,0081	0,0010	
	Diesel (l)	0,9283	0,2309	0,8706	
	Óleo Lubrificante (l)	0,0209	0,0073	0,0252	
	Transporte RCD (t.km)	--	--	10	
Fluxos de Saída		Areia	Brita	Reciclado	
<i>Produtos & Co-Produtos & Resíduos</i>	Agregado Natural - Areia (t)	1	--	--	
	Agregado Natural - Brita (t)	--	1	--	
	Agregado Reciclado - Misto (t)	--	--	1	
	Fração de Argila (t)	0,127	--	--	
	Rejeito - Pedreira (t)	--	0,05	--	
	Rejeito - Reciclagem (t)	--	--	0,25	
<i>Emissões para o Ar</i>	CO ₂ (kg)	3,5399	1,9445	4,7981	
	CO (kg)	0,0163	0,0124	0,0156	
	CH ₄ (kg)	0,0082	0,0085	0,0086	
	NO _x (kg)	0,0368	0,0117	0,0428	
	SO ₂ (kg)	0,0045	0,0046	0,0060	
	SO ₄ (kg)	2,987E-06	9,332E-06	5,908E-06	
	SO _x (kg)	2,969E-06	4,486E-06	2,186E-06	
	NM VOC (kg)	0,0066	0,0021	0,0081	
	Partículas < 10 um (kg)	0,0042	0,0021	0,0048	
	NH ₃ (kg)	0,0001	0,0005	9,766E-05	
	N ₂ O _x (kg)	0,0003	0,0014	0,0003	
	Etano / Metano - HFC, HCFC, HCC, CFC (kg)	1,696E-07	9,254E-07	4,317E-06	
	<i>Emissões para a Água</i>	PO ₄ (kg)	9,400E-05	0,0002	0,0002
		NO ₃ (kg)	0,0003	0,0006	0,0002
N (kg)		2,021E-05	4,179E-05	2,364E-05	
Cl (kg)		0,0114	0,0081	0,0160	
SO ₄ (kg)		0,0012	0,0024	0,0020	
Na (kg)		0,0059	0,0036	0,0082	
Mg (kg)		0,0002	0,0001	0,0002	
Ca (kg)		0,0008	0,0008	0,0011	
K (kg)		8,789E-05	4,763E-05	0,0001	
Zn (kg)		2,302E-05	1,040E-05	4,279E-05	
P (kg)		1,066E-06	1,424E-06	1,101E-06	
Fe (kg)		9,106E-05	0,0002	8,563E-05	
<i>Emissões para o Solo</i>		Oils (kg)	0,00052	0,00026	0,0007
		Zn (kg)	1,540E-06	2,278E-06	9,946E-06
	Cu (kg)	1,313E-07	2,131E-07	3,169E-07	
	Fe (kg)	3,093E-05	3,803E-05	3,784E-05	
	B (kg)	6,623E-08	3,228E-08	9,763E-08	
	Cd (kg)	1,267E-08	1,930E-08	1,133E-08	
	Pb (kg)	8,613E-08	1,171E-07	1,953E-07	

Nota-se que os consumos de diesel e água são maiores na produção de agregados reciclados. Adicionalmente, de todas as emissões geradas, as dispostas para o ar são as mais significativas, seguidas pelas emissões para a água e pelas emissões para o solo.

A Tabela 2 apresenta os impactos e as contribuições percentuais dentro das categorias de danos para produzir areia, brita e agregados reciclados.

Tabela 2. Avaliação do impacto da produção de 01 t de areia, 01 t de brita e 01 t de agregados reciclados.

Categorias de Danos	Categorias de Impacto	Unidade	Areia	%	Brita	%	Ag. Rec.	%
Saúde Humana	Mudanças Climáticas para Saúde Humana	DALY	5,3E-06	60,4%	3,5E-06	69,1%	7,1E-06	63,4%
	Depleção da Camada de Ozônio	DALY	5,9E-10	0,0%	2,5E-10	0,0%	8,6E-10	0,0%
	Toxicidade Humana	DALY	4,4E-08	0,5%	8,6E-08	1,7%	8,1E-08	0,7%
	Formação de Oxidantes Fotoquímicos	DALY	1,7E-09	0,0%	5,8E-10	0,0%	2,0E-09	0,0%
	Formação de Material Particulado	DALY	3,4E-06	39,0%	1,5E-06	29,2%	4,0E-06	35,8%
	Radiação Ionizante	DALY	3,1E-09	0,0%	1,5E-09	0,0%	4,4E-09	0,0%
Qualidade dos Ecossistemas	Mudanças Climáticas para Ecossistemas	espécies.ano	3,0E-08	91,0%	2,0E-08	82,4%	4,0E-08	88,9%
	Acidificação Terrestre	espécies.ano	1,5E-10	0,4%	7,2E-11	0,3%	1,8E-10	0,4%
	Eutrofização da Água	espécies.ano	1,7E-12	0,0%	3,2E-12	0,0%	2,6E-12	0,0%
	Ecotoxicidade Terrestre	espécies.ano	1,3E-10	0,4%	1,9E-10	0,8%	1,0E-10	0,2%
	Ecotoxicidade da Água	espécies.ano	4,4E-13	0,0%	3,2E-13	0,0%	6,4E-13	0,0%
	Ecotoxicidade Marinha	espécies.ano	4,7E-13	0,0%	3,6E-13	0,0%	8,5E-13	0,0%
	Ocupação de Terra Agrícola	espécies.ano	1,1E-09	3,4%	2,2E-09	9,2%	1,1E-09	2,3%
	Ocupação de Terra Urbana	espécies.ano	1,5E-10	0,4%	1,9E-10	0,8%	2,4E-09	5,3%
Transformação de Terra Natural	espécies.ano	1,4E-09	4,3%	1,6E-09	6,5%	1,3E-09	2,9%	
Consumo de Recursos Naturais	Depleção de Recursos Minerais	\$	9,5E-03	4,6%	7,3E-03	7,6%	1,5E-02	5,2%
	Depleção de Recursos Fósseis	\$	1,9E-01	95,4%	8,9E-02	92,4%	2,8E-01	94,8%

* DALY: Disability Adjusted Life Years (anos de vida ajustados à incapacidade).

Nota-se que na produção de areia: 1) os principais danos à Saúde Humana devem-se às Mudanças Climáticas (60,4%) e à Formação de Material Particulado (39,0%); 2) o dano à Qualidade dos Ecossistemas é causado principalmente pelas Mudanças Climáticas (91,0%); e, 3) o dano relacionado ao Consumo de Recursos Naturais é originado especialmente pela Depleção de Recursos Fósseis (95,4%). Observa-se na produção de brita: 1) os principais danos à Saúde Humana também são devidos às Mudanças Climáticas (69,1%) e à Formação de Material Particulado (29,2%); 2) o dano à Qualidade dos Ecossistemas é também originado na sua maioria pelas Mudanças Climáticas (82,4%); e, 3) o dano referente ao Consumo de Recursos Naturais é causado, sobretudo, pela Depleção de Recursos Fósseis (92,4%). Na produção de agregados reciclados: 1) os danos à Saúde Humana igualmente são causados pelas Mudanças Climáticas (63,4%) e Formação de Material Particulado

(35,8%); 2) o dano à Qualidade dos Ecossistemas é similarmente originado pelas Mudanças Climáticas (88,9%); e, 3) o dano relacionado ao Consumo de Recursos Naturais é devido à Depleção de Recursos Fósseis (94,8%).

As categorias mais relevantes têm o mesmo padrão de causa para a produção de areia, brita e agregados reciclados. A causa principal na Depleção de Recursos Fósseis é a exploração e produção de petróleo e gás liquefeito de petróleo. Os impactos nas Mudanças Climáticas devem-se pelas emissões geradas no uso e queima do combustível diesel durante o funcionamento das máquinas pesadas (tratores) e dos veículos de transporte de carga, e, em segundo lugar, pelas emissões originadas durante a produção de energia de fontes como carvão, petróleo, biomassa e gás natural, da matriz energética brasileira, usada no funcionamento dos geradores elétricos que acionam as diversas maquinarias. No caso da Formação de Material Particulado, as emissões e finos produzidos através do uso e queima de combustível são as principais causas, além do pó gerado durante as operações de britagem e peneiramento.

Desde outras perspectivas de análises, a Figura 2 exhibe as contribuições percentuais das produções de areia, brita e agregados reciclados dentro de cada categoria de impacto ambiental e a Figura 3 evidencia as contribuições, desde uma pontuação única, das produções de areia, brita e agregados reciclados para cada categoria de danos.

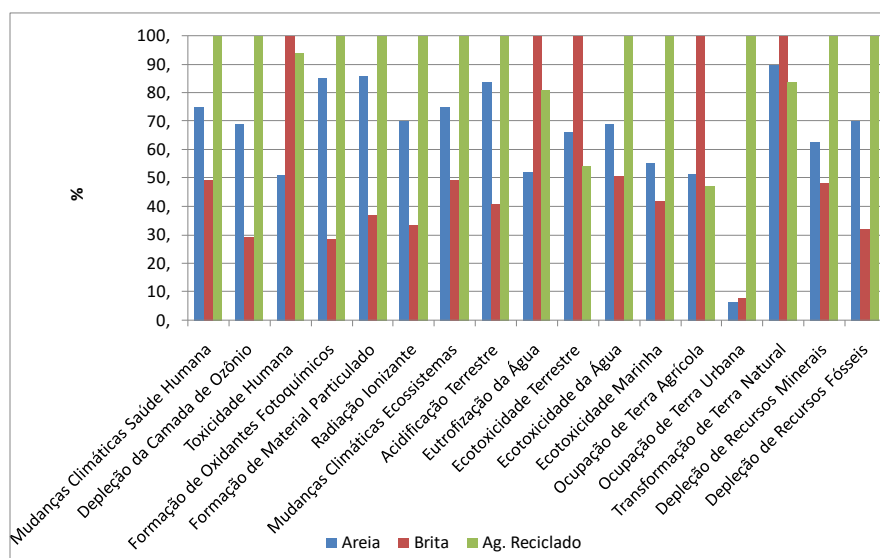


Figura 2. Comparação dos impactos ambientais da produção de areia, brita e agregados reciclados.

As diferenças percentuais indicam que os impactos são maiores na produção de agregados reciclados para quase todas as categorias. Por outro lado, na Toxicidade Humana, Eutrofização da Água, Ecotoxicidade Terrestre, Ocupação de Terra Agrícola e Transformação de Terra Natural, as diferenças demonstram que os impactos são superiores na produção de brita.

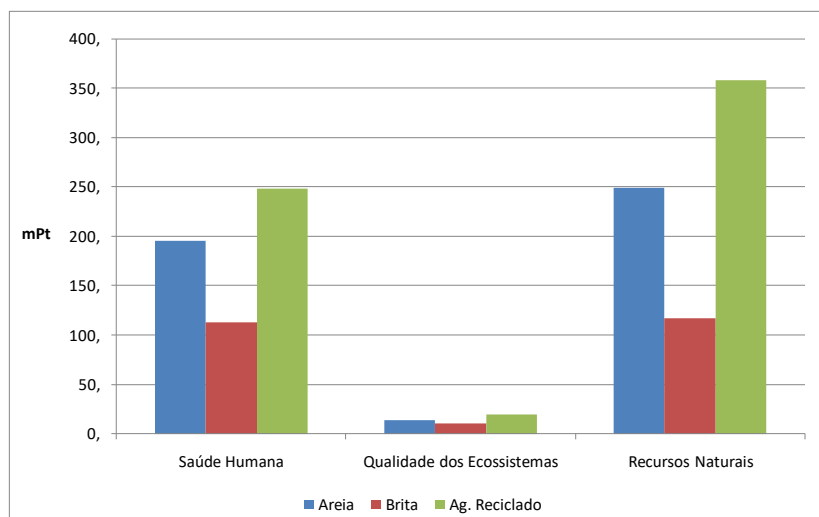


Figura 3. Danos ambientais da produção de areia, brita e agregados reciclados.

Igualmente, desde uma pontuação única, a produção de agregados reciclados prejudica mais ao meio ambiente. Na Saúde Humana, Qualidades dos Ecossistemas e Recursos Naturais, os danos da produção de agregados reciclados são 21,3%, 26,8%, 30,4% maiores que na produção areia, e, 54,5%, 46,6%, 67,2% superiores quando comparado com a produção de brita. A predominância desses impactos e danos ambientais serem maiores na produção de agregados reciclados radica fundamentalmente pelas quantidades consumidas de combustível durante o transporte dos RCD e pela distância percorrida desde os pontos de geração até a usina de reciclagem.

5. Conclusão

O trabalho avaliou comparativamente os ciclos de vida das produções de 01 tonelada de areia, 01 tonelada de brita e 01 tonelada de agregados reciclados no estado de São Paulo. Os impactos com maior contribuição às categorias de danos, para esses três tipos de agregados, foram Mudanças Climáticas para a Saúde Humana, Mudanças Climáticas para a Qualidade dos Ecossistemas e Depleção de Recursos Fósseis para os Recursos Naturais. Os danos na Saúde Humana, Qualidades dos Ecossistemas e Recursos Naturais são 21,3%, 26,8%, 30,4% superiores na produção de agregados reciclados quando comparado com a produção da areia e também são 54,5%, 46,6%, 67,2% por acima da produção de brita. A prevalência dos impactos e danos ao meio ambiente da produção de agregados reciclados deve-se particularmente pelo transporte dos RCD até a usina de reciclagem e pelo consumo de combustível dos veículos de coleta.

6. Agradecimento

Às companhias Itabras Mineração Ltda. e Soluções em Beneficiamento de Resíduos Sólidos Ltda. por participarem da pesquisa. Agradecimentos ao CNPq e ao CETEM pela bolsa concedida e apoio na pesquisa.

7. Referências Bibliográficas

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR ISSO 14040/2009. **Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Princípios e Estrutura**. 2009.

ABRECON - Associação Brasileira para Reciclagem de Resíduos da Construção Civil e Demolição. **Pesquisa Setorial 2014 – 2015**. Relatório. São Paulo, 2015. 36 p.

BLENGINI, G.A.; GARBARINO, E.; SOLAR, S.; SHIELDS, D. J.; HÁMOR, T.; VINAI, R.; AGIOUTANTIS, Z. Life cycle assessment guidelines for the sustainable production and recycling of aggregates: the sustainable aggregates resource management project (SARMA). **Journal of Cleaner Production**, 27, p. 177-181, 2012.

DELBIANCO, L.B. **Avaliação ambiental e técnica de usinas de reciclagem de resíduos da construção civil da Região Administrativa de Campinas – SP**. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas. Limeira: São Paulo, 2018.

FRASSON, S.A. Usinas de reciclagem de entulho como agentes na valoração dos resíduos gerados pela construção civil. In: ENCONTRO INTERNACIONAL DE GESTÃO EMPRESARIAL E MEIO AMBIENTE, 19, 2017, 04 a 05 Dez. *Anais ...* São Paulo, São Paulo, Brasil.

GHANBARI, M.; ABBASI, A.M.; RAVANSHADNIA, M. Production of natural and recycled aggregates: the environmental impacts of energy consumption and CO₂ emissions. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, 20, p. 810–822, 2018.

HOSSAIN, U.; POON, C.S.; LO, I.M.; JACK, C.P.; CHENG, J.C.P. Comparative environmental evaluation of aggregate production from recycled waste materials and virgin sources by LCA. **Resources, Conservation and Recycling**, 109, p. 67–77, 2016.

LUZ, B.; ALMEIDA, S.L. Editores. **Manual de Agregados para Construção Civil**. 2da Edição. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2012. 432 p.

MARINKOVIC, S.; RADONJANIN, V.; MALEŠEV, M.; IGNJATOVIC, I. Comparative environmental assessment of natural and recycled aggregate concrete. **Waste Management**, 30, p. 2255–2264, 2010.

MERCANTE, I.T.; BOVEA, M.D.; IBAÑEZ-FLORES, V.; ARENA, A.P. Life cycle assessment of construction and demolition waste management systems: a Spanish case study. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, 17, p. 232–241, 2012.

ROSADO, L.P.; VITALE, P.; PENTEADO, C.S.; ARENA, U. Life cycle assessment of natural and mixed recycled aggregate production in Brazil. **Journal of Cleaner Production**, 151, p. 634-642, 2017.

ULSEN, C.; KAHN, H.; ÁNGULO, S.; VANDERLEY, J. Composição química de agregados mistos de resíduos de construção e demolição do Estado de São Paulo. **Revista Escola de Minas**, 63 - 2, p. 339-346, 2010.

YYAZDANBAKSH, A.; BANK, L.; BAEZ, T.; WERNICK, I. Comparative LCA of concrete with natural and recycled coarse aggregate in the New York City área. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, 23, p. 1163–1173, 2018.

Avaliação de riscos à saúde humana e ecológicos por rompimento da Barragem I da Vale em Brumadinho-MG

Human health and ecological risks assessment from failure dam of VALE S.A in Brumadinho-MG

Lillian Maria Borges Domingos
Bolsista PCI, Química Industrial MSc

Zuleica Carmem Castilhos
Supervisora, Bioquímica, D.Sc.

Resumo

Este trabalho apresenta estudos preliminares relacionados ao período de um mês e de trabalho de campo exploratório, onde foram coletadas amostras ambientais e realizadas visitas às partes interessadas nos potenciais impactos do rompimento da Barragem I, da VALE S.A, em Brumadinho. Adicionalmente foi realizada uma revisão bibliográfica e estudo da metodologia de avaliação de riscos à saúde humana e ecológicos, que tem a “caracterização da fonte” como primeira etapa. Por isto, neste primeiro momento os processos de produção e a caracterização dos rejeitos da Barragem I foram abordados de forma mais detalhada. Sugere-se que o estudo das cargas de material particulado na atmosfera, potencialmente oriundo da dispersão das partículas finas do rejeito, seja abordado prioritariamente por ser de fundamental importância para a avaliação de risco a saúde humana.

Palavras chave: rompimento de barragem, barragem de mineração, mineração de ferro, exposição ambiental, material particulado fino.

Abstract

This work presents preliminary results related to the one-month period and exploratory field work, where environmental samples were collected and stakeholders, which have relationship with the potential impacts of the failure dam in Brumadinho, were visited. In addition, a literature review and study of the methodology for human health and ecological risks assessment was carried out, which has the “source characterization” as the first step. Therefore, at this moment the mineral production processes and the tailings characterization were discussed in details. It is suggested that the study of particulate matter in the atmosphere, potentially arising from the dispersion of the tailings fine particles, be performed as a priority since it may be important for the human health risk assessment.

Key words: dam failure, mining dam, iron mining, environmental exposure, fine particulate matter.

1. Introdução

A mineração é sem dúvida um segmento de muita importância para a economia do país e tem impacto em todos os setores da indústria. Muitos são os estudos e investimentos para desenvolvimento e melhorias dos processos de extração e beneficiamento. Porém, quanto aos impactos causados aos indivíduos que habitam em comunidades tradicionais próximas as áreas de atividade mineral, pouco é considerado (SERRA, 2018)

Segundo SOARES (2010) os grandes volumes de rejeitos produzidos a partir dos processos de lavra e beneficiamento são depositados em barragens construídas com os próprios rejeitos, sendo os métodos mais comuns: de montante, de jusante e de linha de centro.

A ANM (2017) Agência Nacional de Mineração divulgou o Cadastro Nacional de Barragens, onde classifica as barragens em função da altura, do tipo de minério, do porte pelo volume, e da categoria de risco e de dano potencial. Na cidade de Brumadinho existem 30 barragens, sendo 28 classificadas como risco baixo e duas classificadas como risco médio, entre elas, a Barragem I. A atividade de mineração na Mina Córrego do Feijão, iniciou em 1923 e a Barragem I foi construída em 1974, sendo desativada em 2016. Segundo levantamento de janeiro de 2019 registrado no Cadastro Nacional de Barragens de Mineração, a Barragem I da empresa Vale S.A no município de Brumadinho-MG possuía 86 metros de altura, 720 metros de crista, com volume de 11.741.325,34 m³ e uma área de extensão de 249.500 m². Em 25 de janeiro de 2019, a Barragem I rompeu causando a morte violenta de cerca de 300 pessoas, com avalanche de lama sobre solos e córregos e impactos ambientais crônicos ainda a serem avaliados. É importante conhecer se a lama proveniente do rompimento da barragem pode representar risco à saúde humana e à biota (terrestre e aquática) por exposição ambiental.

A avaliação de risco à saúde humana é uma metodologia quantitativa que utiliza modelos biológicos e estatísticos e resulta em estimativas numéricas, ou índices, que relacionam a intensidade da poluição aos riscos à saúde humana e ao ambiente (USEPA, 1989). É composta por 4 etapas: caracterização da fonte, avaliação da exposição, avaliação da toxicidade e caracterização de risco (CASTILHOS et al., 2005). A avaliação de risco ecológico estima a probabilidade de ocorrência de um efeito adverso esperado como resultado da exposição ambiental a um ou mais fatores de estresse e é composta de três etapas interligadas: formulação do problema, análise de exposição e efeitos e, a caracterização de risco (RODRIGUES, et al., 2011 apud USEPA, 1998).

Estas metodologias serão utilizadas para estruturar a dinâmica da presente pesquisa. Assim, a primeira etapa se refere à caracterização da fonte/ formulação do problema, ou seja, à caracterização dos rejeitos da mineração de ferro que se encontravam dentro da Barragem I, que se rompeu e que atualmente, encontra-se sobre os solos e córregos de uma região rural produtiva e habitada.

Para tanto, deve-se partir do conhecimento do processo de produção de ferro na Mina Córrego do Feijão visando obter informações sobre a natureza granulométrica, química e mineralógica dos rejeitos, considerados a fonte de potencial exposição humana e ecológica. A distribuição granulométrica das partículas é de grande interesse devido aos efeitos adversos à saúde provocados por estas partículas. Dependendo da faixa de tamanho, quando inaladas, podem chegar até o sistema respiratório inferior. Partículas menores do de 10 µm,

por exemplo, alcançam os alvéolos pulmonares. Ainda, a composição química das partículas também influencia os efeitos adversos, sendo que quanto maior o teor de sílica, mais danoso à saúde humana (CASTILHOS et al., 2008).

O objetivo geral da pesquisa é avaliar a contaminação ambiental pelo rompimento da barragem de rejeitos de mineração de ferro da Mina Córrego do Feijão (Brumadinho, MG) e os riscos associados à saúde humana e ecológicos. Este trabalho apresenta os resultados desta fase inicial da pesquisa, incluindo dados de revisão bibliográfica e outras atividades, relacionados ao primeiro mês de bolsa PCI, e à viagem de campo, realizada em fevereiro.

2. Objetivo

Este trabalho apresenta os resultados preliminares desta pesquisa, incluindo a caracterização da fonte, etapa inicial da metodologia de avaliação de risco à saúde humana e ecológico e o trabalho de campo exploratório.

3. Material e Métodos

3.1. Revisão bibliográfica

A revisão bibliográfica buscou informações sobre a caracterização química e tecnológica dos rejeitos de barragem de mineração de ferro no Brasil, e especificamente, das Barragens de Fundão, em Mariana e da Barragem I, bem como dos processos de extração e beneficiamento, especialmente na Mina Córrego do Feijão.

3.2. Trabalho de campo exploratório em Brumadinho

Foi realizada uma viagem a campo no dia 05/02/2019, onze dias após o rompimento da Barragem I, com uma equipe multidisciplinar de pesquisadores. Foram realizados contatos com diversas partes interessadas, para buscar apoio para a coleta de material na área diretamente impactada e para estabelecer agenda de atividades futuras em conjunto. Com o corpo de bombeiros e a vigilância da saúde foi possível ter acesso às áreas afetadas, onde foram realizadas as coleta de amostras de material sólido (solo/rejeitos) nas áreas adjacentes à Barragem I, denominadas “zonas quentes” e na Comunidade Parque da Cachoeira. As coletas de material sólido foram realizadas se observando as diferentes colorações encontradas, visando amostragem representativa da área.

A coleta de águas superficiais do Rio Paraopeba foi realizada em um ponto a montante e em um ponto a jusante da entrada da lama/rejeitos neste rio. Amostras de águas sem filtração prévia e com filtração em 0,45 µm foram acidificadas, para análise de metais totais e dissolvidos, respectivamente. No ponto a jusante foi coletada também amostras de água sem acidificação prévia e sem filtragem. Foi utilizada a sonda multi parâmetro Hanna, modelo HI 9829 para a avaliação “in situ” de parâmetros básicos de qualidade de águas.

3.3. Análise de tamanho de partícula

O equipamento “Zetasizer Nano-ZS” mede, entre outros parâmetros, o tamanho de partículas e moléculas, desde o tamanho menor do que um nanômetro até vários microns, utilizando espalhamento de luz dinâmico. O equipamento foi utilizado para analisar a distribuição do tamanho das partículas presentes nas amostras de águas superficiais do rio Paraopeba, acidificadas (não filtrada e filtrada) e não acidificadas (não filtrada).

4. Resultados e Discussão

Segundo o site Wide-uranium (2019), no Brasil aconteceram nove acidentes com barragens nos últimos 30 anos e nota-se que estes estão se tornando mais recorrentes, sendo que os acidentes mais recentes (Mariana e Brumadinho) são os que causaram maior número de mortes de pessoas, animais domésticos e silvestres e danos ao meio ambiente. Em Brumadinho, no Córrego do Feijão, a barragem rompeu, liberando cerca de 12 milhões m³ de rejeitos matando 270 pessoas (das quais 248 foram enterradas e 22 estão ainda desaparecidas) e atingindo o Rio Paraopeba. Em 05/11/2015, na mineração de ferro pertencente à Samarco, subsidiária das empresas VALE S.A e BHP Billiton, ocorreu o rompimento da barragem de Fundão. Uma onda de lama inundou o distrito de Bento Rodrigues, da cidade de Mariana. Morreram 17 pessoas e duas continuam desaparecidas. O número de mortes não foi maior porque uma mulher arriscou a própria vida se dirigindo ao povoado de Bento Rodrigues para alertar a população sobre o perigo iminente. O mais recente, em 29/03/2019, ocorreu na mineração de estanho pertencente à Metalmig Mineração. Após fortes chuvas, a barragem rompeu, deixando 100 famílias isoladas em Machadinho do Oeste – Rondônia.

Na Mina Córrego do Feijão, o processo mineral é realizado a partir de lavra a céu aberto de hematitas friáveis e de itabiritos limoníticos. Após o processo de beneficiamento, que consiste inicialmente dos processos de britagem primária, secundária e peneiramento tanto para a hematita quanto o itabirito limonítico, na instalação de britagem e, posteriormente, as etapas de peneiramento e classificação em classificadores em espiral, para a hematita e a concentração magnética para a o itabirito limonítico na instalação de tratamento de minério, o rejeito final, constituído predominantemente por partículas finas, era bombeado para a Barragem I (GOMES, 2009).

GOMES (2009) realizou análise granulométrica por peneiramento a úmido, análises químicas por espectrometria de plasma e análise mineralógica por difração de raios X dos rejeitos contidos na Barragem I. Os resultados mostraram que na distribuição granulométrica dos finos 91,79% das partículas se encontram abaixo de 0,150mm (150µm) e 58,81% abaixo de 0,045mm (45 µm) e os teores médios (calculado) foram: Fe 48,08%, SiO₂ 20,58% e Al₂O₃ 3,16%.

SOMASUDARAN (1980) classificou as partículas com base em seu tamanho e comportamento em meio aquoso, da seguinte forma:

Finos – partículas que são facilmente separáveis por processos gravitacionais e cujo tamanho médio está compreendido entre 10 µm e 100 µm; Ultrafinos – partículas que são facilmente separadas por processo não

gravitacionais convencionais inclusive a flotação e cujo tamanho médio está compreendido entre 1 μm e 10 μm ; Coloides – partículas cujo o tamanho é inferior a 1 μm ; Lamas – mistura de coloides e ultrafinos naturais e aqueles gerados em processos de cominuição. Uma característica das lamas é ter uma sedimentação bastante lenta.

WOLFF (2009) estudou a caracterização de rejeitos de minério de ferro de minas da Vale S.A. O objetivo do trabalho foi caracterizar as partículas ultrafinas, menores que 10 μm contidos nos rejeitos. As separações granulométricas foram realizadas por peneiramento a úmido e elutriação (cyclosizer). A determinação da distribuição granulométrica foi realizada pela técnica de difração a laser (Cilas). As análises químicas foram realizadas por espectrometria de plasma de acoplamento indutivo e por via úmida. As outras técnicas utilizadas foram: difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura com microanálise química associada à espectroscopia de Mössbauer. A difração de Raios-X indicou a presença de caulinita, quartzo gipsita, talco, e moscovita além dos óxidos de ferro (hematita, goetita e magnetita). Os difratogramas de raios-X mostraram que à medida que a granulometria das frações diminui as concentrações de quartzo diminuem. Os resultados obtidos no microscópio eletrônico de varredura mostraram que as partículas dos rejeitos estudados não são esféricas.

COUTO (2009) estudando caracterização de alumínio e fósforo em minério de ferro utilizou as técnicas de análises químicas via úmida e ICP-OES, difração de raios-X, microscopia ótica e espectroscopia de Mössbauer. As análises por difração de raios-X e microscopia ótica mostraram que as fases minerais predominantes nas amostras estudadas são hematita, goetita, magnetita, caulinita, muscovita e sílica.

Portanto, a lama que verteu da Barragem I e que se espalhou sobre os solos e atingiu as sub-bacias hidrográficas do Córrego do Feijão-Carvão e o rio Paraopeba é composta de partículas finas (de 10 a 100 μm), ultrafinas (de 10 a 1 μm) e coloidais (menor do que 1 μm).

As partículas de tamanho inferior a 10 μm são denominadas respiráveis e associadas a problemas de saúde como enfisema, pneumoconioses (das quais a silicose é um tipo, causada por partículas ricas em sílica/quartzo, que é um dos componentes predominantes da lama de barragens de mineração de ferro) e câncer pulmonar. As partículas presentes no rejeito, portanto, podem ser extremamente perigosas se inaladas, pois podem atingir os sistemas mais profundos do tecido pulmonar, os alvéolos. A composição química destas partículas é essencialmente quartzo, insolúveis no sistema pulmonar, o que acresce riscos de aparecimento das doenças citadas acima, na população humana exposta. Não apenas o tamanho das partículas é importante para a compreensão da periculosidade à saúde humana, mas também seu formato tridimensional, sua composição química e as características da superfície (lisas, rugosas, fibrosas, etc), entre outros parâmetros.

Os ensaios realizados com o Medidor Zetasizer Nano-ZS mostraram que a média do tamanho de partículas em águas superficiais a montante foi de 0,558 μm (n=2) e de 0,181 μm (n=3), a jusante. Estes dados são preliminares, mas indicam diferença por influência do derramamento de lama/rejeito nas águas do rio Paraopeba, com o incremento de partículas mais finas.

No trabalho de campo exploratório objetivou-se vivenciar diretamente a dimensão da tragédia e de seus impactos no meio ambiente e sobre a população. A coleta preliminar de amostras de solo/rejeitos foi realizada na “zona quente”, próximo da Comunidade do Córrego do Feijão e também no Parque da Cachoeira. As análises químicas de metais em águas superficiais estão sendo realizadas no laboratório Labáguas da PUC-RJ; as análises químicas de metais em solos/rejeitos estão aguardando processamento na COAMI/CETEM.

Ensaio ecotoxicológicos para avaliar a toxicidade da lama/rejeito à biota de solo e aquática estão sendo realizados em conjunto com o Laboratório de Ecologia e Ecotoxicologia de Solos (LECOTOX- UFRJ) coordenado pelo Dr. Ricardo Gonçalves Cesar.

Nas visitas às partes interessadas, lhes foi apresentado o CETEM e a infraestrutura existente para pesquisas sobre impactos ambientais da mineração e foi explicado como o CETEM poderá colaborar com o monitoramento ambiental nas áreas atingidas pela lama/rejeito. Foram visitadas as seguintes instituições: Secretaria Municipal do Meio Ambiente; Estação do Conhecimento da VALE; Equipe do corpo de bombeiros e Polícia Militar do Estado de Minas Gerais; Vigilância Municipal de Saúde; Comunidade do Córrego do Feijão e Comunidade do Parque da Cachoeira e MABE Movimento por atingidos por barragem.

5. Conclusão

A revisão bibliográfica mostrou que o rejeito de barragens de minério de ferro é constituído de partículas finas e coloidais, ou seja, por partículas abaixo de 10 µm e abaixo de 1 µm. Portanto, o estudo da dispersão deste material particulado na atmosfera é de fundamental importância para se avaliar os riscos de potencial exposição ambiental da população humana.

O CETEM dispõe de um amostrador de partículas Partisol 2000i-D Dichotomous Air Samples, PM 10 e PM 2,5 (Thermo Fisher) que poderá ser utilizado para monitorar a qualidade do ar nas comunidades atingidas em Brumadinho. A estratégia de amostragem e análise do material coletado serão realizadas em conjunto com o Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense (UFF). Será utilizado o programa HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory) para identificar a direção da massa de ar. Será utilizado também o analisador de tamanho e forma de partículas modelo CILAS 1190, pertencente à UFF.

Finalmente, será utilizado o software livre Multiple-Path Particle Dosimetry Model (MPPD v.3.04), que consiste no uso de modelos para estimar com maior precisão o local de deposição de partículas atmosféricas no sistema respiratório humano, permitindo melhor avaliar a exposição por inalação e seus potenciais efeitos tóxicos.

6. Agradecimento

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

7. Referências Bibliográficas

ANM, Agência Nacional de Mineração. CADASTRO NACIONAL DE BARRAGENS_2016_FINAL 06-01-2017. Disponível em: <http://www.anm.gov.br/assuntos/barragens/arquivos-barragens/CADASTRO%20NACIONAL%20DE%20BARRAGENS_2016%20_FINAL%2006-01-2017.pdf/view> Acesso em: 23 set 2019.

CASTILHOS, Z.C.; CASTRO, A.M.; RAMOS, A.S.; LIMA, C.A.; RODRIGUES, A.P.C.; **Avaliação de risco à saúde humana: conceitos e metodologia**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. (Série Estudos e Documentos, 65).

CASTILHOS, Z.C.; NEUMANN, R.; BEZERRA, O.; **Exposição Ocupacional e Ambiental a Poeiras de Rochas e Minerais Industriais**. In: LUZ, A. B.(Ed.); LINS, F. A. F.(Ed). Rochas & minerais Industriais: usos e especificações. 2.Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. 990p.

COUTO, M.L.F.; **Caracterização de alumínio e fósforo em minério de ferro**. 2009. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

GOMES, M.A.; **Caracterização tecnológica no aproveitamento do rejeito de minério de ferro**. 2009. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

RODRIGUES, A.P.C.; CASTILHOS, Z.C.; CESAR, R.G.; ALMOSNY, N.R.P.; LINDE-ARIAS, A.R.; BIDONE, E.D; **Avaliação de risco ecológico: conceitos básicos, metodologia e estudo de caso**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2011. (Série Estudos e Documentos, 78).

SERRA, Cristina; **Tragédia m Mariana: a história do maior desastre ambiental do Brasil** 1ª ed. Rio de Janeiro: Record 2018.

SOARES, L.; Barragem de Rejeitos. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; ALMEIDA, S.L.M. (editores) – **Tratamento de Minérios**, 5ª Edição Revisada – CETEM-MCT, Rio de Janeiro, 2010. p. 829-289.

SOMASUDARAN, P. **Principles of flocculation, dispersion and selective flocculation**. In SOMASUDARAN, P. Fine particles processing, 1980. Vol.II, c.48 p. 947-976.

USEPA – United States Environmental Protection Agency (1998) **Guidelines for ecological risk assessment**. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency. EPA630/R-95/002F.

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

WHO; World Health Organization. **GUIDELINES FOR AIR QUALITY**. Geneva 2000 <disponível em https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/guidelinesforairquality-2000_tcm30-188065.pdf> Acesso em 23 set 2019.

WOLFF, A.P.; **Caracterização de rejeitos de minério de ferro de minas da Vale**. 2009. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

Caracterização química do depósito da mina de Pitinga para apoio ao processamento e extração dos elementos terras-raras

Chemical characterization of the Pitinga mine ore, to support the processing and extraction of rare-earth elements

Lucas Barros Maia

Bolsista PCI, Químico.

Manuel Castro Carneiro

Supervisor, Químico, D. Sc.

Resumo

A espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é uma técnica utilizada para a determinação quantitativa de elementos em diferentes amostras, devido à sua capacidade multielementar sobre uma ampla faixa de concentrações e alta tolerância a sólidos dissolvidos na solução analisada. Entretanto, interferências espectrais e não espectrais podem ocorrer. As interferências espectrais ocorrem quando há uma sobreposição espectral, em alguma extensão, de qualquer espécie molecular, atômica ou iônica com o analito e variam com as diferentes matrizes das amostras. Portanto, ao selecionar as linhas analíticas de emissão, deve-se levar em consideração suas sensibilidades, respectivos potenciais de ionização e possíveis interferências espectrais provenientes da sobreposição espectral que possam existir nas proximidades das linhas analíticas. As interferências espectrais provenientes da sobreposição espectral de inúmeros elementos já foram catalogadas e se encontram à disposição do operador. Entretanto, o número de interferências é muito extenso e a seleção das linhas de emissão é demorada. Um software para agilizar a seleção das linhas de emissão livres de interferências espectrais seria de grande ajuda ao operador. Nesse trabalho o banco de dados de linhas espectrais do NIST foi modificado para facilitar a escolha de linhas espectrais interferentes e sua utilização no software em desenvolvimento.

Palavras chave: ICP OES, Pitinga, visual basic for applications, interferência espectral, determinação de traços.

Abstract

The inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) is a used technique for the quantitative determination of elements in different samples, due to multielementar capacity on a wide range of concentrations and a high tolerance for dissolved solids in solution. However, spectral and non-spectral interferences can occur. Spectral interferences occur when there is a spectral overlap, in some extent, of any molecular, atomic or ionic species with the analyte lines and vary with the different sample matrices. Therefore, when selecting the analytical emission lines, one must take into account their sensitivities, their ionization potentials and possible spectral interferences from the spectral overlap that might exist in those analytical lines. Spectral interferences from the spectral overlap of numerous elements have been catalogued and are available to the operator. However, the number of interference is very extensive and the selection of the emission lines is time-consuming.

A software to expedite the selection of emission lines free of spectral interference would be of great help to the operator. In this work, the spectral lines database of NIST had been modified to facilitate the choice of spectral lines and use our software in development.

Key words: ICP OES, Pitinga, visual basic for applications, spectral interference, trace determination.

1. Introdução

O Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) desenvolve tecnologias para obtenção de elementos de interesse tecnológico a partir de minérios brasileiros. Dentre esses elementos encontram-se o ítrio, fósforo, nióbio, tântalo, estanho e tório. Uma reserva com potencial de exploração de Elementos de Terras Raras (ETR) é a mina do Pitinga, localizada no município de Presidente Figueiredo, Amazonas. Essa mina, contém majoritariamente xenotímio (89,5%), zircão (9,3%), torita (0,7%) e outros minerais (0,5% - quartzo, cassiterita, columbita-tantalita, feldspato e magnetita) (LAPIDO-LOUREIRA, 2013) e sua viabilidade econômica ainda está sendo estudada. Essa região consiste de um complexo poliminerálico de Sn e elementos de ETR pesados, Nb-Ta e Zr-Th. Estima-se que a reserva do Pitinga possua aproximadamente 2 milhões de toneladas de xenotímio com teor de 1% de ítrio (DNPM, 2016). A xenotima é um mineral maciço granular, prismático ou radial, com cores cinzas ou marrom, com tons de amarelo, verde ou vermelho minerado como subproduto em minas de estanho e, em menor extensão, como subproduto em depósitos de minerais pesados em areia e foi por muito tempo a principal fonte de ítrio (PIRES, 2010). O xenotímio consiste em um mineral de fosfato de ítrio que contém aproximadamente 67% m/m de óxidos de ETR, sendo que os teores de Ce, La, Pr e Nd não ultrapassam 8,4% m/m, e, portanto, é muito inferior ao encontrado na monazita e bastnaesita (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005). Sua principal aplicação industrial é como fonte de ETR pesados. O termo elementos das terras raras (ETR) é utilizado para um grupo de 17 elementos quimicamente semelhantes que incluem os lantanídeos, escândio e ítrio (ZHANG; ZHAO, 2016; DNPM, 2014). Os lantanídeos são o conjunto de elementos de números atômicos que variam entre 57 a 71 (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005). Dentre eles, apenas o promécio (^{147}Pm) é instável e, portanto, não ocorre naturalmente em quantidades significativas. Apesar do pequeno número atômico, o ítrio apresenta propriedades semelhantes aos ETR de maior número atômico (ZHANG; ZHAO, 2016). O fósforo (P) é um metalóide, e seus minerais se apresentam abundantemente distribuídos no globo terrestre na forma de fosfatos (PO_4). Sua principal função está na agricultura, sob forma de fertilizantes. Nióbio e Tântalo são estreitamente associados e encontrados juntos na maioria das rochas e dos minerais em que ocorrem, havendo mais de 90 espécies minerais de nióbio e tântalo conhecidas. O Brasil é responsável por 14% da produção mundial de Tântalo, além de possuir as maiores reservas de Nióbio e Tântalo em todo o planeta. O tântalo pode ser aplicado também em superligas na indústria aeronáutica para fabricação de turbinas especiais, produtos laminados e fios resistentes à corrosão e às altas temperaturas, além da fabricação de carbetos para as ferramentas de alto corte, contudo este metal possui preços mais elevados, além de elevada densidade. No caso dos aços microligados, foram feitos testes com nióbio, tântalo e vanádio para a viabilidade deste na indústria de autopeças e de vagões ferroviários. O nióbio apresenta melhor vantagem em relação aos outros dois elementos,

não apenas em suas propriedades físico-químicas, mas também por ser um metal abundante no país. O estanho (Sn) é um metal maleável e o mineral mais importante desse elemento é a cassiterita (SnO₂). Suas maiores aplicações se dão em compostos inorgânicos, orgânicos e organoestânicos para a produção de tintas, plásticos e fungicidas, além de fabricação de latas para alimentos e bebidas, solda e outras ligas metálicas (ZAN, 2012). O tório (Th) é um metal radioativo e ocorre frequentemente em associação aos minerais portadores de terras-raras. A separação do tório, tem sido objeto de preocupação das indústrias que produzem terras-raras, em razão de questões relacionadas à gestão ambiental, mas também da pureza desses produtos, em função de sua aplicação final (RIBEIRO et al., 2016). O ICP OES é um dos equipamentos de medida mais utilizados para a determinação de ETR e outros elementos presentes em amostras geológicas. Apesar da evolução crescente no uso do ICP-MS, o ICP OES ainda é a técnica mais comumente encontrada nos laboratórios de geoquímica localizados no hemisfério sul (GUIMARÃES-SILVA, 2012). As principais vantagens do ICP OES são: capacidade de análise multielementar de mais de 70 elementos; faixa linear de quatro a seis ordens de grandeza; boa estabilidade, permitindo operações durante horas com variações inferiores a 1%, alta frequência analítica e maior tolerância a sólidos totais dissolvidos (TDS) que o ICP-MS (TOTLAND; JARVIS, 1992; TATRO; AMARASIRIWARDENA, 2008). Por outro lado, sua sensibilidade na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ muitas vezes é insuficiente para a determinação de ETR em amostras geológicas. Assim como todas as técnicas analíticas, o ICP OES também apresenta vários tipos de interferências, podendo ser classificadas em interferências espectrais e não espectrais. As interferências espectrais podem ser classificadas como: sobreposição total, sobreposição parcial, interferência do sinal de fundo tipo *wing* e deslocamento do sinal de fundo ou interferência do contínuo (CARRÉ et al., 1991; JARVIS, 1992; BOSS; FREDEEN, 1997). A sobreposição total ocorre quando a grade de difração do ICP OES não possui resolução para separar duas linhas que possuem comprimentos de onda muito próximos, de modo que é impossível distinguir um pico do outro. A sobreposição parcial ocorre quando a grade de difração não possui resolução suficiente para separar duas linhas completamente ao nível da linha base, mas é possível distinguir a presença de dois picos distintos ou até mesmo de um pico com uma saliência (ombro). A interferência do sinal de fundo tipo *wing* ocorre quando uma linha de emissão próxima à do analito provoca a elevação do sinal de fundo em uma das extremidades do pico, resultando em um pico com diferentes alturas de linha base em cada lado (JARVIS, 1992; GINÉ-ROSIAS, 1998). Já a interferência de deslocamento do sinal de fundo ocorre quando há um deslocamento do sinal de fundo para um patamar superior ou inferior àquele de uma amostra sem interferência. A separação do analito da matriz e sua pré-concentração têm sido muito utilizados a fim de eliminar as interferências espectrais e/ou melhorar os limites de detecção (LDs), porém esse pré tratamento requer utilização de técnicas físicas (por exemplo, métodos cromatográficos) que aumentam o custo e o tempo necessário para realização do trabalho. Por outro lado, a determinação do analito na presença de interferentes, via ICP OES, exige a seleção dos comprimentos de onda adequados, sendo geralmente realizada, para cada linha espectral de cada analito, uma varredura espectral na vizinhança do comprimento de onda estudado a fim de se identificar possíveis interferências que, quando observadas, levam ao descarte desta linha para esta matriz. Para algumas amostras, essa escolha pode ser um desafio, uma vez que há casos em que as linhas mais intensas e, por tanto, mais comumente utilizadas, possuem interferências. Nestes casos, ocorre um

significativo gasto de tempo e consumíveis do laboratório, aumentando significativamente o custo da análise. Diante do apresentado, fica evidente que desenvolvimento de um software, utilizando um banco de dados, auxiliaria na escolha dos comprimentos de onda mais adequados para essas amostras a partir das informações previamente fornecidas pelo usuário, possibilitando assim uma redução do custo por analito ao reduzir significativamente o gasto com os consumíveis do equipamento além de aumentar a produtividade.

2. Objetivo

2.1. Objetivos gerais

Determinar a concentração de Nb, P, Sn, Ta, Th e Y em amostras provenientes da Mina de Pitinga utilizando espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).

2.2. Objetivos específicos

- Desenvolver um banco de dados contendo todos elementos químicos naturais, com seus respectivos comprimentos de onda, intensidade relativa e grau de ionização. Realizar um estudo das interferências espectrais dos elementos Nb, P, Sn, Ta, Th e Y por ICP OES em amostra de minério de xenotímio da Mina de Pitinga.
- Realizar a quantificação dos elementos Nb, P, Sn, Ta, Th e Y por ICP OES na amostra de minério de xenotímio da Mina de Pitinga.
- Desenvolver um software capaz de agilizar o estudo de interferências minimizando a utilização de consumíveis do laboratório, principalmente argônio.

3. Material e Métodos

Um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) da Horiba Jobin Yvon, modelo Ultima 2, foi utilizado para a determinação dos elementos Nb, P, Sn, Ta, Th e Y. Argônio líquido (99,95%) da Linde, foi utilizado. As condições operacionais foram: vazão do gás principal (Ar) = 12 L min⁻¹; vazão do gás de auxiliar (Ar) = 0,2 L min⁻¹; vazão do gás nebulizador (Ar) = 2,5 L min⁻¹; potência de rádio-frequência = 1200 W e voltagem do detector = 990 V. Os comprimentos de onda (nm) utilizados foram: 316,340 (Nb), 178,229 (P), 189,930 (Sn), 263,558 (Ta), 294,286 (Th) e 398,260 (Y), os quais foram selecionados previamente com base no banco de dados do National Institute of Standards and Technology (NIST) (Kramida et al., 1979) e por uma inspeção visual do perfil espectral para cada analito. A faixa de concentração da curva analítica foi: 0,25 - 2,5 mg L⁻¹ (P, Ta e Y), 1,0 a 10 mg L⁻¹ (Nb e Th) e 2,5 a 25 mg L⁻¹ (Sn) e os valores dos coeficientes de determinação (R²) foram maiores que 0,999. Um espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) com dispersão de comprimento de onda da Panalytical, modelo Axios Max, operado a 4 kW foi utilizado como técnica independente para a determinação Nb, P, Sn, Ta, Th e Y. O método de análise utilizado foi o método

standardless do equipamento, de acordo com o fabricante (programação OMNIAN). O método da fusão foi utilizado para o preparo da amostra analisada por ICP OES. Para tanto, aproximadamente 150 mg da amostra e 750 mg de tetraborato de lítio foram medidas em um cadinho de platina. A mistura contendo a amostra e o fundente foi aquecida em um forno mufla a 1050°C por 15 min. Após arrefecimento da amostra à temperatura ambiente, a massa fundida foi dissolvida com uma solução contendo 10 mL de ácido nítrico e 10 mL de água, utilizando uma placa elétrica de aquecimento. A solução resultante foi filtrada em papel de filtro malha lenta, o filtrado foi recolhido em um balão volumétrico de 100 mL e o resíduo foi lavado com água. A solução de lavagem foi recolhida no balão e o volume foi completado com água. A solução contida no balão foi analisada por ICP OES para a determinação de Nb, P, Sn, Ta, Th e Y. Um branco contendo somente 750 mg de tetraborato de lítio foi submetido ao mesmo procedimento de fusão, dissolução e diluição. Todas as análises foram realizadas em triplicata ($n = 3$). O preparo da amostra para análise por FRX foi realizada por prensagem de 2,0 g da amostra e 0,6 g de ácido bórico utilizando prensa automática da VANEON nas seguintes condições operacionais: diâmetro da pastilha = 20 mm, carga = 20 ton, tempo = 30 s. Os reagentes utilizados foram: tetraborato de lítio anidro da Claisse foi utilizado como fundente das amostras, ácido nítrico (HNO_3) P.A, pureza 65% da Alphatec, subdestilado em um destilador da Berghof, modelo Distillacid. Água purificada em sistema Elix-5 e Milli-Q gradiente da Millipore foi utilizada no preparo de todas as soluções. Soluções estoque monoelementares de Nb, P, Sn, Ta, Th e Y de 1000 mg L⁻¹ da SpecSol, Brasil, foram utilizadas para o preparo das soluções intermediárias multielementares de Nb, Sn, Ta, Th e Y e de P das curvas de calibração. As soluções-padrão foram diluídas adequadamente com HNO_3 3% v/v. A amostra de minério proveniente da Mina de Pitinga, Amazonas, Brasil, foi analisada. Essa amostra foi cedida por um projeto em desenvolvimento no CETEM intitulado “Projeto INCT - PATRIA”.

4. Resultados e Discussão

Os resultados das análises das amostras de xenotima obtidos por espectrometria de fluorescência de raios-x foram utilizados para obtenção da fração mássica dos elementos majoritários em cada amostra. Os elementos **considerados majoritários** (> 1% m/m, exceto Tório que foi considerado majoritário por ser o elemento químico com o maior número de linhas espectrais, da ordem de 16 mil linhas) foram estes: Na, K, Ca, Mg, Ti, Fe, Th, U, Al, Si, e Zr. Com esta informação, utilizou-se o programa desenvolvido para avaliar a presença de interferências espectrais destes elementos nos comprimentos de onda dos analitos de interesse. Foram analisados um total de 7 lotes, 116 amostras, 13 elementos e 42 linhas espectrais, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Comprimentos de onda utilizados para determinação da fração mássica dos analitos de interesse nas amostras de xenotima.

	Ce	Dy	Gd	La	Nb	Nd	P	Pr	Sc	Sm	Sn	Ta	Tb	Th	Y	Yb	Zr	
F025-F035					295.088		177.440				189.930	240.063		294.286	377.433		327.305	
					316.340		178.229					263.558		401.913	398.260			
F142-F151					295.088						189.930	240.063		294.286	377.433		327.305	
					316.340							263.558		401.913	398.260			
E093					295.088						189.930	240.063		237.783	294.286	377.433	257.139	327.926
					316.340							263.558		274.716	401.913	398.260	327.305	343.823
F268-F282					295.088		213.620				189.930	263.558			377.433		327.305	
					316.340		214.914							401.913	398.260		343.823	
F236-F267	413.765		310.050	333.749	269.706	406.109		511.038	255.237	359.260								
	446.021		342.247	379.477	295.088	410.946		525.974	335.373									
F740-F766					295.088						189.930	240.063		274.716	377.433		327.305	
					316.340							263.558		401.913	398.260		343.823	
G051-G070	413.765	353.171	335.048		295.088	406.109				359.260	189.930	240.063	321.998	237.783	377.433	369.420	327.305	
	446.021	364.541	342.247		316.340	410.946				442.434	326.233	263.558	350.917	294.286	398.260	289.138	343.823	

É importante ressaltar que os resultados são expressos considerando uma média das réplicas de leitura de uma única linha. A importância de um segundo comprimento de onda analisado é confirmar a ausência de interferências (espectrais ou não) durante a análise. Essa confirmação se dá mediante a realização do teste de Grubbs (Tabela 2 e 3) entre os resultados das réplicas instrumentais (n=3), entre as réplicas de abertura (n=9) e considerando as diferentes linhas de emissão da mesma população (n=6). As amostras que possuem resultados com apenas um comprimento de onda reportado se deve ao fato de não ter sido encontrado outro comprimento de onda livre de interferências para a realização da análise. Já as amostras que possuem mais de dois comprimentos de onda apresentados, se deve ao fato de que certos comprimentos de onda apresentaram interferência espectral em algumas das amostras avaliadas, sendo necessário a utilização de outros comprimentos para tal finalidade.

Tabela 2. Resultados antes da avaliação estatística obtida nas amostras de Xenotima.

Amostra	P (mg L ⁻¹)												n = 3		n = 5		n = 6		
	λ = 177.440 nm			λ = 178.229 nm			Teste F (Homôgeneas: 100%)			Teste T (Semelhantes: 50%)			Teste de Grubbs para uma linha		Teste de Grubbs para duas linhas				
	Resultados	Média	S	n	Resultados	Média	S	n	f calculo	f tabelado	S agrupado	T calculado	T tabelado	T tabelado	Resultado	177.440	178.229	177.440	178.229
F027	308				311				1.00	19	17.45	0.2	4.00	2.78	Semelhantes	0.89	0.59	0.92	0.73
	342	323	17	3	311	321	17	3								1.08	0.57	1.28	0.71
	320				341											0.19	1.15	0.14	1.21
F027*	295				297				3.37	19	7.86	1.2	4.00	2.78	Semelhantes	1.15	0.39	0.27	0.02
	304	301	5	3	282	293	10	3								0.55	1.14	0.83	1.82
	304				301											0.61	0.75	0.87	0.41
F027**	310				302				1.27	19	8.31	0.8	4.00	2.78	Semelhantes	0.35	0.02	0.67	0.30
	298	307	8	3	311	302	9	3								1.13	0.99	0.77	0.76
	313				293											0.78	1.01	1.09	1.45
F033	133				117				12.9	19	5.09	3.3	4.00	2.78	Discrepantes	0.27	0.27	1.00	0.84
	123	131	7	3	115	117	2	3								1.11	0.84	0.09	0.97
	137				119											0.84	1.11	1.44	0.54
F033*	131				101				3.74	19	7.40	3.6	4.00	2.78	Discrepantes	0.24	1.15	0.96	1.21
	118	128	9	3	109	107	5	3								1.10	0.53	0.04	0.61
	136				110											0.86	0.63	1.38	0.57
F033**	118				106				5.72	19	2.08	5.5	4.00	2.78	Discrepantes	1.15	0.74	1.10	1.23
	116	117	1	3	111	108	3	3								0.61	1.14	0.73	0.29
	117				107											0.54	0.40	0.74	1.06

Tabela 3. Resultados tratados estatisticamente.

P (mg L ⁻¹)											n = 3	1.153	n = 5	1.671					
Amostra	$\lambda = 177.440 \text{ nm}$			$\lambda = 178.229 \text{ nm}$			Teste F (Homogêneas: 100%)			Teste T (Semelhantes: 100%)				Teste de Grubbs para uma linha		Teste de Grubbs para duas linhas			
	Resultados	Média	S	n	Resultados	Média	S	n	f calculo	f tabelado	S _{agrupado}	T _{Calculado}	V _{tabelado}	T _{tabelado}	Resultado	177.440	178.229	177.440	178.229
F027	308				311				1040.91	161.44764	variâncias heterogêneas	0.5	1.01	12.71	Semelhantes	0.71	0.71	0.88	0.32
	320	314	9	2	311	311	0	2								0.71	0.71	1.44	0.25
F027*	304	304	0	2	297				118.95	161.44764	1.75	3.1	2.00	4.30	Semelhantes	0.71	0.71	0.74	1.30
	304				301	299	2	2								0.71	0.71	0.83	0.28
F027**	310				302				1.27	19	8.31	0.8	4.00	2.78	Semelhantes	0.35	0.02	0.67	0.30
	298	307	8	3	311	302	9	3								1.13	0.99	0.77	0.76
	313				293											0.78	1.01	1.09	1.45
F033	133				117				12.9	161.44764	4.97	2.0	2.00	4.30	Semelhantes	0.71	0.71	1.39	0.90
	123	128	7	2	119	118	2	2								0.71	0.71	0.03	0.52
F033*	131				109				674.92	161.44764	variâncias heterogêneas	2.4	1.01	12.71	Semelhantes	0.71	0.71	1.37	0.77
	118	124	9	2	110	109	0	2								0.71	0.71	0.12	0.72
F033**	116	117	0	2	111	109	3	2	2717.02	161.44764	variâncias heterogêneas	3.7	1.00	12.71	Semelhantes	0.71	0.71	0.80	0.37
	117				107											0.71	0.71	0.82	1.25

5. Conclusão

O programa desenvolvido foi capaz de otimizar a seleção dos comprimentos de onda e conseqüentemente reduzir o tempo e custo das análises. No entanto, ele ainda não considera as variações do comportamento dos picos de amostras e interferentes em função de suas concentrações. Para uma melhor resposta, a matemática envolvendo essa variável está sendo estudada e espera-se dar continuidade neste trabalho incorporando este aprimoramento. A COAMI também está avaliando a compra de um ICP-OES com a capacidade de realizar a leitura do espectro de 167 nm a 785 nm com uma unidade CCD, que permite a obtenção praticamente imediata do perfil da amostra, facilitando muito a escolha de linhas sem interferentes, utilizando os dados obtidos como fonte de dados, dispensando as bases de dados externas do NIST e do FRX.

6. Agradecimento

Agradeço ao apoio incondicional dos meus pais, Carlos e Fátima bem como a minha mulher, Evelyn. Ao meu Orientador Manuel Carneiro por todo apoio oferecido. Aos pesquisadores Maria Inês, Lilian Irene, Lilian Silva por toda ajuda na elaboração do relatório. A todos os colegas da COAMI. Ao pesquisador Ysrael Marrero pelo fornecimento do material e colaboração. Ao Cetem pela infraestrutura. Ao CNPQ pela bolsa concedida.

7. Referências Bibliográficas

BOSS, C.B.; FREDEEN, K.J. Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, 3ª edição, **The Perkin-Elmer Corporation**, USA, 1997.

Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral. Anuário Mineral Brasileiro: Principais Substâncias Metálicas/Coord. Geral Wagner Fernandes Pinheiro, Osvaldo Barbosa Ferreira Filho, Carlos Augusto Ramos Neves; Equipe Técnica por Marina Marques Dalla Costa... [et. Al.]; – Brasília: **DNPM**, 2016. 31 p.: il.

Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral/Coordenadores Thiers Muniz Lima, Carlos Augusto Ramos Neves Brasília: **DNPM**, 2014. 141 p.

CARRÉ, M.; RODRIGUEZ, O.D.D.; MERMET, J.-M.; BRIDENNE, M.; MAROT, Y. Line selection and determination of trace amounts of elements in tungsten by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.6, n.1, p.49-55, 1991.

GINÉ-ROSIAS, M.F. Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). **CENA**, 3:125-128, 1998. (Série Didática).

GUIMARÃES-SILVA, A.K. **Desempenho analítico da espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado na determinação de elementos terras raras em amostras geológicas**, Tese de Doutorado, Programa de pós-graduação em química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

GUPTA, C.K.; KRISHNAMURTHY, N. Extractive Metallurgy of Rare Earths, 1ª edição, **CRC Press**, Flórida, 2005.

HF/HNO₃ Decomposition Capability in the High-Pressure Digestion of Felsic Rocks for Multi-Element Determination by ICP-MS, **Geostandards and Geoanalytical Research**, v. 36, n. 3, p. 271-289, 2012.

JARVIS, I.; JARVIS, K.E. Plasma spectrometry in the earth sciences: techniques, applications and future trends, **Chemical Geology**, v.95, n.1-2, p.1-33, 1992.

LOUREIRO, F.E.L.; SANTOS, R.L.C. (Ed.) O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras. Rev. Prof. Iran Ferreira Machado. Rio de Janeiro: **CETEM/MCTI**, 2013. 216p.

TATRO, M.E.; AMARASIRIWARDENA, D. Optical Emission Inductively Coupled Plasma in Environmental Analysis. In: MEYERS, R.A. (Ed.). **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chincester: John Wiley & Sons, 2008.

TOTLAND, M.; JARVIS, I.; JARVIS, K.E. An assessment of dissolution techniques for the analysis of geological samples by plasma spectrometry, **Chemical Geology**, v. 95, p. 35-62, 1992.

ZHANG, J.; ZHAO, B. Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements, 1ª ed, **Springer**, Suíça, 2.

ZHANG, W.; HU, Z.; LIU, Y.; CHEN, L.; CHEN, H.; LI, M.; ZHAO, L.; HU, S.; GAO, S. Reassessment of

Caracterização tecnológica de materiais cerâmicos produzidos por empresas do estado do Espírito Santo

Technological characterization of ceramic materials produced by companies in the state of Espírito Santo

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

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

Resumo

A indústria de cerâmica vermelha no Brasil representa cerca de 4,8% da indústria da construção civil. Muitas olarias fabricam os materiais cerâmicos de forma empírica, o que pode resultar em telhas e tijolos em desconformidade com as normas. O Brasil é um dos maiores produtores de rochas ornamentais do mundo, contudo, a geração de resíduos deste setor é muito grande. Nesse sentido, esse trabalho tem por objetivo realizar ensaios físicos nas telhas e blocos de vedação provenientes de empresas cerâmicas do norte do estado do Espírito Santo, um dos principais polos regionais desse setor que conta com cerca de 61 empresas de pequeno e médio porte, visando à utilização do resíduo de rocha ornamental para melhorar os artefatos cerâmicos. Foram realizadas visitas técnicas em quatro empresas para conhecer o processamento cerâmico das mesmas e coletar material para realizar os ensaios de absorção de água. Os resultados mostraram que apenas os blocos de vedação provenientes das indústrias cerâmicas capixabas se enquadraram dentro das normas de absorção de água.

Palavras chave: cerâmica vermelha, resíduos, Espírito Santo.

Abstract

The red ceramic industry in Brazil represents about 4.8% of the construction industry. Many brickworks empirically manufacture ceramic materials, which can result in tiles and bricks not conforming to the standards. Brazil is one of the largest producers of ornamental stones in the world, however, the waste generation in this sector is very large. In this sense, this work aims to perform physical tests on tiles and sealing blocks from ceramic companies in the northern state of Espírito Santo, one of the main regional hubs in this sector that has about 61 small and medium-sized companies, aiming at the use of ornamental stone waste to improve ceramic artifacts. Technical visits were made in four companies to learn about their ceramic processing and collect material to perform water absorption tests. The results showed that only the sealing blocks from the Espírito Santo ceramic industries fit the water absorption standards.

Key words: red ceramic, waste, Espírito Santo.

1. Introdução

O Brasil tem aproximadamente 6.903 empresas cerâmicas e olarias, gerando cerca de 18 milhões de faturamento anual, além de gerar cerca de 293 mil empregos diretos e 900 mil empregos indiretos (ANICER, 2019). Chegam a ser produzidas 1,3 bilhão de telhas por mês e 4 bilhões de blocos de vedação e estruturais (SEBRAE, 2015).

A maior parte da cerâmica vermelha que é produzida no Brasil são por empresas de pequeno e médio porte. Atendendo a construção civil em geral, as empresas encontram-se distribuídas por todo o país e estão localizadas nas regiões onde há maior disponibilidade de matéria-prima e proximidade dos mercados consumidores (SEBRAE, 2015).

O Brasil é um dos maiores produtores de rochas ornamentais do mundo e no 1º semestre de 2019 as exportações brasileiras somaram US\$ 490,6 milhões e 988.070,15 t. (ABIROCHAS, 2019). Grande parte desse setor está concentrado no Sudeste do Brasil e possui relevância social e econômica pela sua considerável produção, inclusive para exportação, e pelos empregos diretamente relacionados com essas indústrias. Em particular, o estado do Espírito Santo é responsável por mais da metade da exportação brasileira de rochas ornamentais.

Devido à grande quantidade de resíduos de rochas gerados e descartados anualmente viu-se a necessidade de realizar pesquisas buscando a viabilidade técnico-econômica para sua utilização em matéria-prima para as indústrias, principalmente da área de construção civil, como a indústria cerâmica.

Vários estudos foram realizados utilizando o resíduo de rochas ornamentais em cerâmica vermelha (GADIOLI et al., 2017; GADIOLI et al., 2012; GIORI. A. J. N., 2018; SANTANA e GADIOLI, 2019; SEGADÃES et al., 2005,) e esses estudos mostraram que a cerâmica vermelha possui alta facilidade da incorporação de resíduos de rochas ornamentais, por apresentar por exemplo, grandes quantidades de óxidos alcalinos que são benéficos no processamento cerâmico durante a queima.

A incorporação do resíduo na cerâmica tem o intuito de diminuir o impacto ambiental, pois além de contribuir para a sustentabilidade, promove melhorias às propriedades dos artefatos cerâmicos e contribui para a mitigação da extração da matéria prima argila.

2. Objetivo

O objetivo foi fazer visitas técnicas às indústrias cerâmicas do Estado do Espírito Santo, conhecer o processamento e coletar materiais cerâmicos (blocos de vedação e telhas) das indústrias e analisar se esses produtos se enquadram nas normas para materiais cerâmicos. Esse trabalho colabora para a normatização da utilização desse resíduo nas indústrias cerâmicas e assim, contribuir para fabricar produtos com resíduos de rochas ornamentais.

3. Material e Métodos

3.1. Levantamento das indústrias cerâmicas do Estado do Espírito Santo

Foi realizado um levantamento de todas as indústrias cerâmicas do Estado do Espírito Santo. O trabalho iniciou-se com o contato direto ao Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos-IEMA. A base de dados disponível pelo órgão continha informações sobre as empresas de cerâmica no Espírito Santo, nome, endereço e ponto geográfico de localização. Porém, não era todo o Estado que estava catalogado na base de dados concedida, apenas 32 dos 78 municípios. Com isso, foi feito o contato com todas as prefeituras das cidades para confirmar todas as indústrias cerâmicas. A Figura 1 apresenta as regiões com as indústrias de cerâmicas do estado do Espírito Santo. De acordo com o mapa, o Estado apresenta um total de 61 indústrias.

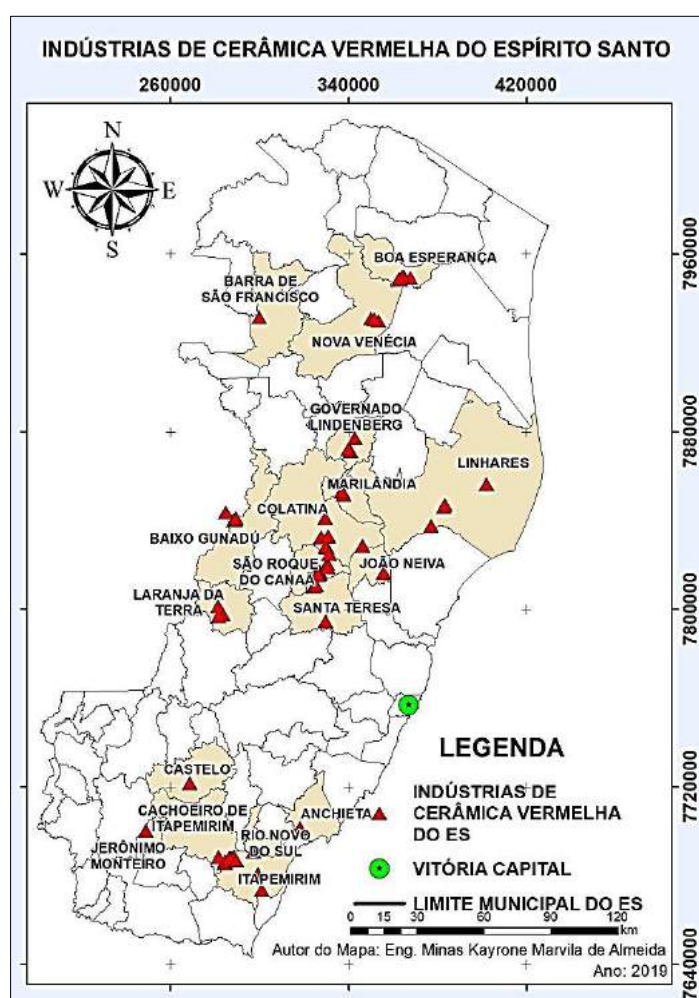


Figura 1. Mapa das Indústrias cerâmicas do estado do Espírito Santo das regiões: Norte, Centro e Sudeste.

3.2. Visita técnica

As visitas técnicas até o momento foram realizadas em quatro empresas cerâmicas em município do norte do Estado do Espírito Santo. Foram coletados 10 blocos de vedação de dimensões nominais 9 x 19 x 19 cm e 10 telhas Portuguesas nas dimensões 23,70 cm de largura X 40,41 cm de comprimento de cada indústria.

Durante as visitas, foram aplicados questionários, a fim de coletar dados das indústrias, como de seu processo produtivo, de sua metodologia operacional, da matéria-prima utilizada e dos equipamentos empregados, assim como distinguir os tipos de produtos produzidos.

3.3. Coleta dos materiais

A coleta dos materiais (blocos de vedação e telhas) foi feita de modo aleatório, com o objetivo de manter a característica da amostragem do lote. Após a coleta nas empresas, os materiais foram encaminhados ao CETEM para análise.

Os materiais coletados das quatro empresas foram divididos em: C1, C2, C3 e C4. A cerâmica 1 (C1) queima seus materiais a 850°C e não usa resíduo, a cerâmica 2 (C2) varia de 850 a 950°C e usa resíduo de rocha ornamental e lama vermelha, a cerâmica 3 (C3) queima a 930°C e usa resíduo de lama vermelha e a cerâmica 4 (C4) queima a 900°C e também usa lama vermelha. As cerâmicas de todas as empresas são secas com o calor proveniente do forno e a queima das peças é realizada no forno chamado paulistinha.

A Figura 2 apresenta os materiais coletados nas empresas.



Figura 2. Blocos de vedação e telhas coletados nas empresas para a realização de ensaios.

3.4. Realização experimental

Os materiais coletados foram secos em estufa a 100°C e posteriormente foram realizados ensaios tecnológicos. A Figura 3 apresenta os materiais passando pelo processo de secagem em estufa.



Figura 3. Secagem dos materiais cerâmicos.

O ensaio de absorção de água foi realizado de acordo com a norma NBR 15270-2 (2017). Os corpos de prova secos foram pesados e em seguida foram colocados em recipiente com água por 24 horas. Em seguida retira-se a água superficial de cada peça, registrando-se a massa.

4. Resultados e Discussão

A Figura 4 apresenta a absorção de água dos blocos de vedação e a Figura 5 apresenta a absorção de água das telhas. A absorção é um parâmetro utilizado para medir a porosidade aberta e avaliar a fundência do material. A menor infiltração de água na peça cerâmica determina, por exemplo, a maior durabilidade e resistência ao ambiente ao qual o material é exposto. Segundo a norma NBR 15270-1 (2017), o índice de absorção de água não deve ser inferior a 8% nem superior a 25% para os blocos. Já a norma NBR 15310 (2009) indica que o limite máximo admissível da absorção de água para telhas cerâmicas é de 20%. É possível observar que os valores de absorção de água dos blocos de vedação sem resíduo e com resíduos se enquadram nas normas, porém, para as telhas, nenhum dos lotes coletados se enquadra. Tal fato pode ser justificado pelas matérias primas e processamento adotado nas empresas para a fabricação dos materiais cerâmicos. Observa-se também, que as telhas fabricadas com resíduo de rocha ornamental e a lama vermelha tiveram uma absorção de água menor que a cerâmica fabricada com a argila pura, porém, a temperatura em que as peças foram queimadas não foi suficiente para a ação fundente do resíduo.

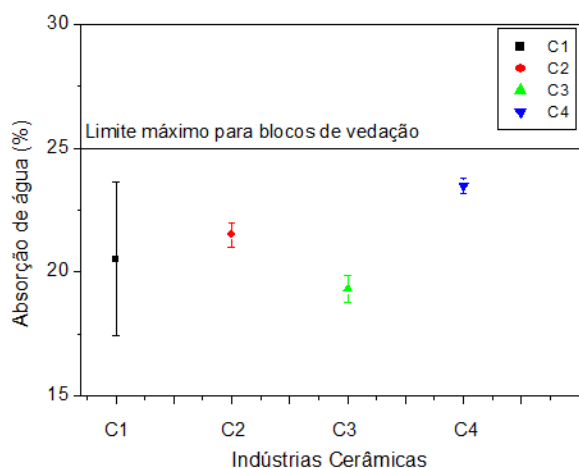


Figura 4. Absorção de água dos blocos de vedação.

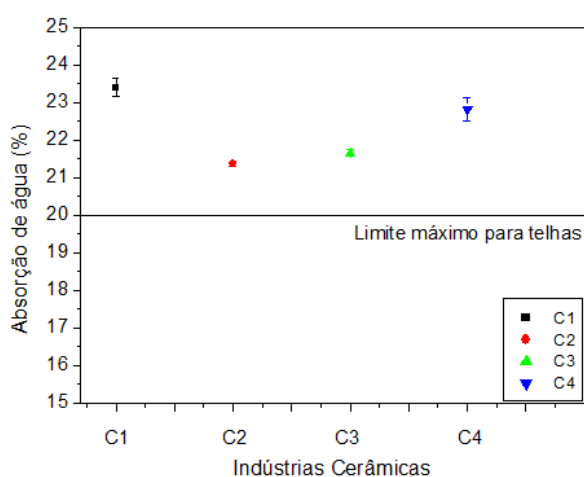


Figura 5. Absorção de água das telhas.

5. Conclusão

Pode-se concluir que há necessidade urgente de melhoria no controle de qualidade das etapas de produção das telhas cerâmicas, além de adequação dos equipamentos a serem utilizados no processamento, de forma a produzirem telhas que atendam às diretrizes normatizadas.

A secagem das empresas também deveria ser controlada e avaliada, não somente no que se refere à temperatura exercida, mas, principalmente, quanto ao teor de umidade que deve ter o bloco cerâmico para ser conduzido à fase de queima.

A temperatura usada na queima dos materiais cerâmicos não foi suficiente para a ação fundente dos resíduos. Portanto, pode-se concluir que os blocos cerâmicos atendem à norma de absorção de água e que os valores de absorção de água das telhas ficaram acima do recomendado pela norma.

6. Agradecimento

Agradeço ao CETEM e a todos seus colaboradores, ao CNPq pela bolsa de pesquisa processo nº 300891/2019-9, a FAPES processos nº. 80857019 e nº: 84323264 pelo apoio, ao IEMA e as prefeituras municipais por contribuírem com as informações de sua base de dados, ao Kayrone Marvila e ao João Vitor Tavares pela ajuda na coleta dos dados e a minha supervisora Mônica Castoldi Borlini Gadioli.

7. Referências Bibliográficas

ABIROCHAS – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. **Balanco das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais**. Disponível em: <http://www.abirochas.com.br>. Acessado em Setembro, 2019.

ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15270-1: Componentes cerâmicos – Blocos e tijolos para alvenaria**. Parte 1: Requisitos. ABNT, 2017.

ABNT- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15270-2**: Componentes cerâmicos – Blocos e tijolos para alvenaria. Parte 2: Métodos de ensaio. ABNT, 2017.

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

ANICER – ASSOCIAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA CERÂMICA. ANICER. **Dados do setor**. Available in: <https://www.anicer.com.br/anicer/setor/>. Accessed on: September, 2019

GADIOLI, M.C.B., AGUIAR, M.C., PAZETO, A.A., MONTEIRO, S.N., VIEIRA, C.M.F. Influence of the granite waste into a clayey ceramic body for rustic wall tiles. **Materials Science Forum**, 727-728, 1057-1062. 2012.

GADIOLI, M. C. B., PIZETA, P. P., AGUIAR, M. C. Cerâmica incorporada com resíduo de rochas ornamentais proveniente da serragem de blocos utilizando tear multifio: Caracterização ambiental. **6th Internacional Workshop Advances in Cleaner Production – Academic Work**. 2017.

GIORI, A.J.N. **Influência da variabilidade composicional dos resíduos de rochas ornamentais em propriedades físicas e micro estruturais de cerâmica vermelha**. 2018. 66p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Espírito Santo – UFES. Ana Júlia Nali Giori.

SANT'ANA, M.A.K; HERNADEZ; GADIOLI, M.C.B. Estudo da microestrutura de cerâmicas incorporadas com resíduo de rochas ornamentais proveniente do tear multifio. **XXVII Jornada de Iniciação científica e III Jornada de iniciação de desenvolvimento tecnológico e inovação**. p.148–153. 2019.

SEBRAE - Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas. Construção Civil. **Cerâmica Vermelha. Panorama do Mercado no Brasil**. 2015. Disponível em: [http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/arquivos_chronus/bds/bds.nsf/b877f9b38e787b32594c8b6e5c39b244/\\$file/5846.pdf](http://www.bibliotecas.sebrae.com.br/chronus/arquivos_chronus/bds/bds.nsf/b877f9b38e787b32594c8b6e5c39b244/$file/5846.pdf). Acessado em: Setembro de 2019.

SEGADÃES, A.M., CARVALHO, M.A., ACCHAR,W. Using marble and granite rejects to enhance the processing of clay products. **AppliedClay Science**. 30, 42-52. 2005.

Generalização do filtro de médias não locais para o processamento de imagens coloridas multicamadas

Generalization of the non-local means denoising filter for multi-channel color image processing

Nancy Baygorrea

Bolsista PCI, Eng. de Sistemas e Computação, D.Sc.

Otávio da Fonseca Martins Gomes

Supervisor, Eng. Químico, D.Sc.

Resumo

A busca por métodos eficientes de eliminação de ruídos em imagens ainda é um desafio. Apesar da sofisticação de métodos recentemente propostos, a maioria dos algoritmos não atingiu um nível desejável de aplicabilidade. Eles geralmente apresentam um bom desempenho na redução de ruídos, mas geram artefatos ou removem estruturas finas da imagem. Um problema típico é o surgimento de pixels corrompidos, i.e., com cores espúrias, quando um filtro desenvolvido para imagens de intensidade, como imagens em níveis de cinza, é aplicado em imagens coloridas multicamadas (RGB, por exemplo). Isto ocorre devido à aplicação do filtro em cada camada independentemente. O objetivo do presente trabalho foi definir um método matemático e experimental para a generalização do filtro de médias não locais, proposto por Buades, Coll e Morel (2005), para a filtragem de imagens coloridas multicamadas sem a geração de pixels corrompidos. A distância no espaço HSL foi empregada para avaliar a similaridade entre vizinhanças de pixels. Os resultados obtidos mostraram que o filtro desenvolvido manteve a capacidade de redução de ruídos sem, contudo, corromper pixels.

Palavras chave: processamento de imagens, sistemas de cor, RGB, HSL, filtro de médias não locais.

Abstract

The search for efficient image denoising methods is still a challenge. Despite the sophistication of recently proposed methods, most algorithms have not reached a desirable level of applicability. They often promote a suitable noise reduction, but they generate artifacts or remove thin structures from the image. A typical problem is the appearance of corrupted pixels, i.e., pixels with spurious colors, when a filter developed for intensity images such as grayscale images is applied to multi-channel color images (RGB, for instance). This is due to filtering each layer independently. The objective of the present work was to define a mathematical and experimental method for the generalization of the non-local means denoising filter proposed by Buades, Coll and Morel (2005) to filter multi-channel color images without the generation of corrupted pixels. The distance in HSL space was employed to evaluate similarity between pixel neighborhoods. The obtained results showed that the developed filter maintained the noise reduction capacity without, however, corrupting pixels.

Key words: image processing, color spaces, RGB, HSL, non-local means denoising filter.

1. Introdução

A formação da imagem ocorre quando um sensor (olho, câmera) registra a radiação (luz) que interagiu com um dado objeto físico. A imagem pode ser vista como uma função de duas dimensões, em que o valor da função corresponde à intensidade de cada ponto da imagem. A representação matemática da imagem é dada por $I = f(x, y)$, onde f representa a intensidade da imagem nas coordenadas (x, y) . Uma imagem digital é uma imagem que foi discretizada tanto em valor de intensidade quanto espacialmente, isto é, foi realizada uma amostragem da função contínua. Essa amostragem se representa matematicamente pela multiplicação da função f com um arranjo bidimensional de funções delta:

$$f_s(x, y) = \iint_{-\infty}^{+\infty} f(x, y) \delta(x - x^0, y - y^0) dx dy$$

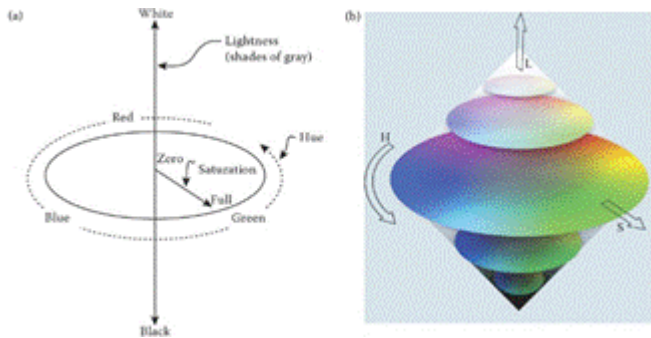
Há uma extensa literatura em relação ao tema, por exemplo, o livro clássico de Gonzalez e Woods (2007).

1.1. Sistemas de cores

Para que a representação vetorial seja possível, é necessário um espaço de cores. Este deve ter a capacidade de representar a maior quantidade de cores possíveis, além de ter uma base capaz de gerar todo o espaço. Existem diversos sistemas de cores: RGB, CMYK, HSL, HSV, entre outros (GONZALEZ e WOODS, 2007).

O modelo de cor RGB é usado em muitas aplicações por emular a visão humana, todavia, é pouco intuitivo, é difícil se reconhecer as cores a partir apenas dos valores de suas componentes. Existe uma alta correlação entre as componentes R, G e B por serem fortemente dependentes da intensidade. Além disso, o sistema RGB não representa as diferenças entre as cores em uma escala uniforme, o que impossibilita a medição da similaridade entre duas cores através de sua distância no espaço RGB (GOMES, 2007).

O modelo de cor HSL (Figura 1), proposto e patenteado por Valensi (1938), é mais intuitivo para os humanos, pois separa a informação de cor (H e S) da informação de luminância (L). Ele foi desenvolvido como um método para adicionar codificação de cores ao sinal de transmissão em preto e branco, sem modificação do sinal de luminância, de modo a permitir que os receptores existentes na época reproduzissem, em preto e branco, as novas transmissões em cores. Ver Umbaugh (2011). Então, existe uma transformação de fórmula fechada de cada um desses espaços.



(R,G,B). Seja $Cmax = \max\{R, G, B\}$ e $Cmin = \min\{R, G, B\}$. Denote $r = R/255$, $g = G/255$ e $b = B/255$. Logo, temos os valores (h, s, l) no espaço HSL dados pelas seguintes equações (UMBAUGH, 2011):

$$h = \begin{cases} 0, & Cmax = Cmin \\ 60^\circ \times \frac{g-b}{Cmax-Cmin} + 360^\circ, & Cmax = r \\ 60^\circ \times \frac{b-r}{Cmax-Cmin} + 120^\circ, & Cmax = g \\ 60^\circ \times \frac{r-g}{Cmax-Cmin} + 240^\circ, & Cmax = b \end{cases}$$

$$s = \begin{cases} 0, & Cmax = Cmin \\ \frac{Cmax-Cmin}{2l}, & l \leq \frac{1}{2} \\ \frac{Cmax-Cmin}{2-2l}, & l > \frac{1}{2} \end{cases}$$

$$l = \frac{1}{2}(Cmax + Cmin)$$

1.2. Generalização do algoritmo de médias não locais

O algoritmo de médias não locais (NLM) é um método de filtragem para eliminação de ruídos em imagens digitais. Ele difere dos clássicos filtros de médias locais, que calculam uma média ponderada de um dado grupo de pixels vizinhos, por aproveitar a natureza de autosimilaridade das imagens. O método é baseado em um princípio simples: substituir o valor de um pixel por uma média dos valores de pixels semelhantes, partindo da ideia de que pixels semelhantes não necessariamente são próximos (BUADES; COLL; MOREL, 2004).

Considere $P(p)$ e $N(p)$ as vizinhanças centradas no pixels p e de raio f e r , respectivamente; com tamanhos em pixels de $(2f + 1) \times (2f + 1)$ e $(2r + 1) \times (2r + 1)$, respectivamente. Ver Figura 2.

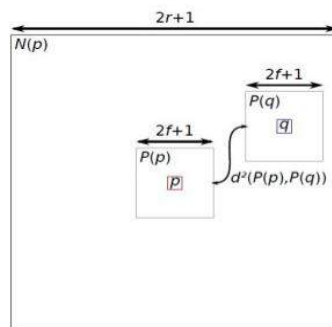


Figura 2. $N(p)$ é janela de busca e $P(p)$ e $P(q)$ as vizinhanças de análise.

Então, o algoritmo de médias não locais é definido pela seguinte fórmula: considere o valor de cor dos pixels de uma imagem no espaço RGB $u = (u_1, u_2, u_3)$ e um pixel $p \in R^2$

$$\hat{u}_i(p) = \frac{1}{C(p)} \sum_{q \in B(p,r)} u_i(q) w(p, q) \quad (1)$$

$$C(p) = \sum_{q \in B(p,r)} w(p, q) \quad (2)$$

onde $i = 1, 2, 3$ e $w(p, q)$ representa o peso associado ao pixels p em relação aos outros pixels q na imagem.

A distância entre duas vizinhanças é dada pela distância euclidiana dos pixels de cada vizinhança. O peso $w(p, q)$ depende do quadrado da distância euclidiana de duas vizinhanças, de tamanho de pixels $(2f + 1) \times (2f + 1)$, centrados em p e q , respectivamente, e é dado por:

$$d^2(N(p, f), N(q, f)) = \frac{1}{3(2f+1)^2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j \in B(0,f)} (u_i(p + f) - u_i(q + f))^2.$$

Considera-se o *kernel* exponencial a fim de calcular o peso dado por

$$w(p, q) = \exp\left(\frac{-\max(d^2 - \sigma^2, 0)}{h^2}\right)$$

onde σ denota a desvio padrão do ruído e $h := h(\sigma)$ como o parâmetro do filtro.

Entende-se que o peso entre dois pixels está relacionado à similaridade entre as vizinhanças de cada um. Isto é, suponha que temos dois pixels dados como q_1 e q_3 então, se a vizinhança de q_1 é similar à vizinhança de p em relação à vizinhança de q_3 então o peso $w(p, q_1)$ é maior que o peso $w(p, q_3)$. Ver Figura 3.

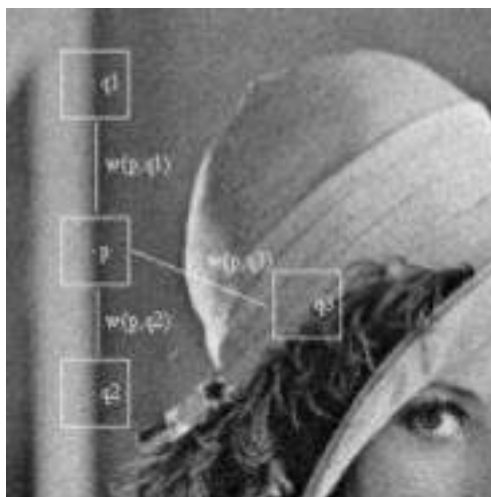


Figura 3. Vizinhanças $N(p, q_1)$ e $N(p, q_2)$ são similares. Vizinhança $N(p, q_1)$ e $N(p, q_3)$ são diferentes.

Assim, cada valor de pixel é atualizado pela média ponderada de pixels semelhantes, sendo que essa atualização é calculada no espaço de cor RGB.

2. Objetivo

O objetivo geral do presente trabalho é definir um método matemático e experimental para a generalização do filtro de médias não locais (NLM), proposto por Buades, Coll e Morel (2005), para a filtragem de imagens coloridas multicamadas sem a geração de pixels corrompidos. Para tal, são objetivos específicos:

- Estudar o filtro NLM num espaço de cor que separe as informações de cor e luminância (modelo HSL).
- Analisar os diferentes resultados de filtragem produzidos da utilização de diferentes tipos de métrica na análise da distância de vizinhanças.
- Analisar a densidade no espaço de funções.

3. Método

Foi considerado na análise uma imagem img plana nas coordenadas (i, j) em \mathbb{R}^2 . Logo, como representação adequada do img , foi escolhido o espaço de cor HSL, em que, a partir dos valores de um pixel em (i, j) , pode-se calcular a matiz (h), medida em grau sexagesimal, a saturação (s), o nível de pureza de uma cor (na faixa de 0% a 100%), e a luminância (l), também na faixa 0% a 100%. Assim, definimos a função $HSL: (i, j) \rightarrow (h, s, l)$ que aplica pontos do plano cartesiano (i, j) no sistema de cores HSL.

Considere a função $\phi: (h, s, l) \rightarrow (x, y, z)$, que mediante mudança de variáveis, transforma o espaço $HSL(i, j)$ definido acima, e cuja representação geométrica é dada pela união de dois cones invertidos um do outro, numa superfície cilíndrica no espaço tridimensional $(x, y, z) \in \mathbb{R}^3$. Assim, em coordenadas cilíndricas temos:

$$\phi(h, s, l) = \begin{bmatrix} 1 - |2 * l - 1.0| \cos(h) \\ 1 - |2 * l - 1.0| \sin(h) \\ l \end{bmatrix}$$

onde $h \in [0^\circ, 360^\circ]$, e $l \in [0.0, 0.1]$.

Denote a função composta

$$f := HSL \circ \phi: (i, j) \rightarrow (1 - 2|2 * l - 1.0| \cos(h), 1 - 2|2 * l - 1.0| \sin(h), l) \quad (3)$$

Desta forma, a distância "espacial" entre as vizinhanças $N(p)$ e $N(q)$ é calculado pela métrica dos espaços L_p (espaços de funções p -integráveis). Assim, temos a seguinte equação:

$$d(N(p), N(q)) := \left(\iint_{\substack{-f \leq i \leq f \\ -f \leq j \leq f}} \|f(N(p) + (i, j)) - f(N(q) + (i, j))\|^p \, didj \right)^{1/p}$$

ou equivalentemente, pode-se escrever da seguinte forma:

$$d(N(p), N(q)) := \left(\sum_{\substack{s \in B(0, f) \\ k=1,2,3}} (f_k(p + s) - f_k(q + s))^p \right)^{1/p} \quad (4)$$

onde s são todos os pixels centrados em $0 \in \mathbb{R}^2$ de tamanho $(2 * f + 1) \times (2 * f + 1)$ e a função f_k são funções componentes f definida na Equação 3. Ver Figura 4.

$(-f, f)$		$(0, f)$...	(f, f)
		\vdots		
$(-f, 0)$...	$(0, 0)$...	$(f, 0)$
		\vdots		
$(-f, -f)$		$(0, -f)$		$(f, -f)$

Figura 4. Vizinhança de pixels centrado em 0 com raio f : $B(0, f)$.

Portanto, o peso para ser considerado vai depender da função $d(N(p), N(q))$ definida na Equação (4). Assim,

$$\omega(p, q) = \exp\left(\frac{-\max(d(N(p), N(q)) - \sigma^2, 0)}{h}\right)$$

que representa o peso de p em relação a todos os pixels q contidos na janela de busca.

Logo, considere $HSL(p) = (h_p, s_p, l_p)$ e $HSL(q) = (h_q, s_q, l_q)$. Assim, o novo valor do pixel p no espaço HSL, para cada componente, vai ser substituído pelo valor das médias de todos os valores da vizinhança de pixels q , para cada componente, dentro da janela de busca, isto é,

$$novo(h_p) = \frac{1}{c(q)} \sum_{q \in N(p)} w(p, q) h_q ;$$

$$novo(s_p) = \frac{1}{c(q)} \sum_{q \in N(p)} w(p, q) s_q ;$$

$$novo(l_p) = \frac{1}{c(q)} \sum_{q \in N(p)} w(p, q) l_q .$$

Por fim, uma vez rearranjando todos os valores dos pixels no espaço HSL, como consequência da utilização do filtro de média não local proposto neste trabalho, procede-se a transformação da imagem em HSL para RGB.

4. Resultados e Discussão

Para o teste, foi empregada a imagem colorida RGB mostrada na Figura 5a. Utilizando o filtro NLM de Buades, Coll e Morel (2005) na imagem teste, temos como resultado a imagem na Figura 5b. Ao observar essa imagem, especialmente o texto na parte superior, percebe-se que surgiram pixels avermelhados contornando as letras. Na imagem original (Figura 5a), não há pixels avermelhados nessa região. De fato, esses pixels foram corrompidos pela aplicação do NLM em cada camada (R, G e B) de forma independente (ver equações 1 e 2).



Figura 5. Imagem teste: (a) original; (b) filtrada com o filtro NLM; e (c) filtrada com o filtro NLM generalizado.

Por outro lado, utilizando a generalização do filtro NLM proposta neste trabalho, a imagem resultante (Figura 5c) teve uma redução de ruído semelhante à do NLM original, mas não apresentou pixels com cores espúrias, observe as letras do texto na parte superior da imagem.

Na utilização do filtro na imagem teste, foi considerada uma janela de busca de 31×31 pixels com vizinhanças de tamanho 7×7 pixels. Cabe observar que a nossa imagem teste é de 195×255 pixels. Nesse caso, o filtro teve que varrer as 55×55 vizinhanças de uma única janela de busca. Sendo que nesse caso, temos 195×75 janelas de buscas na imagem toda. Assim, temos uma varredura de $195 \times 75 \times 55 \times 55$ pixels.

5. Conclusão

Foi desenvolvido e implementado um filtro de médias não locais (NLM) para a filtragem de imagens coloridas (RGB). O filtro desenvolvido manteve a capacidade de redução de ruídos do filtro NLM original, sem, contudo, corromper pixels de imagens coloridas, i.e., gerar pixels com cores espúrias.

O emprego da distância no espaço HSL para avaliar a similaridade entre vizinhanças de pixels mostrou-se uma abordagem bem-sucedida.

Os resultados são preliminares. A imagem teste utilizada como exemplo é, de fato, pequena em relação às imagens de microscopia atualmente analisadas, que têm centenas ou milhares de Mpixels (imagens mosaico). O desempenho computacional e o tempo de processamento são, portanto, questões importantes na prática, entretanto não fizeram parte do escopo deste trabalho. No caso de imagens grandes, propõe-se utilizar vizinhanças aleatórias com alguma distribuição de probabilidade adequada. Esta estratégia está sendo estudada pelos autores e, pelos experimentos já realizados, parece promissora.

6. Agradecimento

Agradece-se ao CNPq pelo auxílio financeiro para a realização deste trabalho. Ao Prof. Dr. Otávio Gomes pela oportunidade, motivação e apoio na elaboração deste trabalho.

7. Referências Bibliográficas

BUADES, B.; COLL B.; MOREL, J.M. A non-local algorithm for image denoising. In: IEEE Computer Society Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR'05), v.2, p. 60-65, 2005.

BUADES, B.; COLL, B.; MOREL, J.M. On image denoising methods. Technical Report 2004-15, CMLA, 2004.

GOMES, O.D.M. Microscopia co-localizada: novas possibilidades na caracterização de minérios. 2007. 103 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007.

GONZALEZ, R.C.; WOODS, R.E. **Digital Image Processing**. 3rd ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2007. 954p.

UMBAUGH, S.E. **Digital Image Processing and Analysis: Human and Computer Vision Applications with CVIPtools**. 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2011. 956 p.

VASELI, G. **Procédé de télévision en couleurs**. Patent FR 841335, 1938.

Estudos cinéticos e dinâmicos da bioissorção de La e Sm

Kinetic and dynamic studies of La and Sm bisorption

Nice de Vasconcelos Coimbra
Bolsista PCI, Eng. Químico, M.Sc.

Ellen Cristine Giese
Supervisora, Química, D. Sc.

Resumo

O processo de bioissorção na recuperação e separação de elementos terras-raras (ETR) vem sendo objeto de grande estudo, pois oferece alta capacidade adsorptiva de metais à baixas concentrações e baixo custo frente aos processos clássicos existentes. O presente trabalho buscou avaliar a cinética e a dinâmica da bioissorção dos ETRs La(III) e Sm(III), em sistema mono- e bi-elementares, por biomassa da bactéria *Bacillus subtilis* imobilizada em gel de alginato de cálcio. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram avaliados a fim de analisar o mecanismo de transferência de massa e reação química do processo bioissorptivo. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem se ajustou bem com coeficientes de correlação linear (r^2) de 0,99 e os tempos de equilíbrios de reação em torno de 120 minutos. No estudo dinâmico, o experimento em coluna se mostrou satisfatório para a concentração e separação dos elementos La(III) e Sm(III) no sistema mono- e bi-elementar.

Palavras chave: *Bacillus subtilis*, imobilização, terras-raras, cinética de bioissorção, coluna de bioissorção.

Abstract

The biosorption process in the recovery and separation of rare earth elements (REE) has been the object of a large study, since it offers high adsorptive capacity of metals at low concentrations and low cost in comparison to the classical processes. The aim of the present work was to evaluate the kinetics and dynamics of the REEs La(III) and Sm(III) biosorption, in mono- and bi-elemental systems, by *Bacillus subtilis* bacteria biomass immobilized on calcium alginate gel. Kinetic models of pseudo-first order and pseudo-second order were evaluated in order to analyze the mechanism of mass transfer and chemical reaction of the biosorptive process. The kinetic model of pseudo-second order fitted well with linear correlation coefficients (r^2) of 0.99 and the reaction equilibrium times around 120 minutes. In the dynamic study, the column experiment was satisfactory for the concentration and separation of La(III) and Sm(III) elements in the mono- and bi-elemental system.

Key words: *Bacillus subtilis*, immobilization, rare earths, biosorption kinetics, biosorption column.

1. Introdução

Um dos desafios da separação dos elementos terras-raras (ETRs) pelos processos hidrometalúrgicos clássicos é a recuperação dos ETRs com alto grau de pureza, consequência da alta similaridade química entre os elementos do grupo (série dos lantanídeos incluindo o Ítrio e o escândio).

Os elementos de terras-raras (ETRs) apresentam propriedades magnéticas e espectroscópicas peculiares, possuindo uma ampla aplicação. Podem ser utilizados para obtenção de ímãs, lasers, catalisadores automotivos, fibra ótica, supercondutores e dispositivos eletroeletrônicos, atraindo o interesse da indústria de tecnologia.

Dentro das etapas do processo de produção de ETRs, a biossorção pode ser um processo alternativo a ser utilizado nas etapas de separação/purificação, onde se propõe uma alternativa aos processos clássicos de troca-iônica para o polimento dos produtos obtidos da lixiviação e extração por solvente. A biossorção consiste num processo de adsorção de íons metálicos e não metálicos por biomassa viva ou morta (ANDRÈS et al.,2000; GIESE et al.,2016).

A imobilização de células em géis de alginato tem sido a mais utilizada em processos fermentativos que envolvem bactérias, fungos e leveduras. Imobilizar células microbianas permite a sua reutilização durante alguns ciclos de biossorção, apresenta maior resistência mecânica e um aumento da produtividade devido à elevada concentração de células.

2. Objetivo

Avaliar a cinética e a dinâmica da biossorção dos ETRs La(III) e Sm(III), em sistemas mono- e bi-elementares, pela biomassa da bactéria *Bacillus subtilis* imobilizada em gel de alginato de cálcio.

3. Material e Métodos

Os ensaios cinéticos e em regime contínuo foram realizados a partir de soluções sintéticas de óxidos de lantânio e samário, em sistemas mono-elementares (La(III) ou Sm(III)) ou em sistemas bi-elementares (La(III) + Sm(III)), na concentração inicial de 400mg/L. O procedimento de obtenção dos pellets da biomassa bacteriana imobilizada foi previamente descrito por Coimbra et al. (2017).

No experimento cinético cada Erlenmeyer contendo 10ml de biomassa imobilizada recebeu 20ml de solução de ETR e foram submetidos a agitação constante a 150rpm por tempos de 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360 minutos.

Para o ensaio dinâmico foi utilizado um reator de leito fixo constituído de uma coluna de vidro com 24cm de altura e diâmetro interno de 2,6cm, contendo duas saídas laterais. O volume e altura de pellets da biomassa imobilizada utilizados no recheio da coluna foram de 120cm³ e 21cm, respectivamente. O experimento foi conduzido por 5h a uma vazão constante de 10 ml/min em fluxo ascendente com o auxílio de uma bomba peristáltica. A fim de manter a vazão constante a mesma foi verificada a cada retirada de amostra, que se deu a cada 30 minutos do processo. Em ambos os experimentos as concentrações finais foram analisadas em ICP-OES.

4. Resultados e Discussão

4.1. Cinéticas do processo de biossorção

A realização do experimento de cinética, faz-se necessário para o entendimento e otimização do processo biossorbitivo, onde se determina o tempo de contato entre a biomassa e a solução do metal para que se atinja o equilíbrio (CAPORALIN, 2007; FERREIRA et al., 2007). A cinética de adsorção é controlada por processos convectivos e difusivos, sendo: (a) transferência do metal em solução para os limites da superfície do adsorvente; (b) transferência do metal da superfície do adsorvente para os sítios ativos intrapartículas; (c) remoção do íon metálico em solução pelos sítios ativos via complexação, adsorção e precipitação intrapartícula. As etapas (a) e (b) representam as resistências às transferências de massa convectiva e difusiva, e a etapa (c) é rápida, sendo a etapa não limitante (OLIVEIRA, 2007).

As cinéticas de biossorção para os metais La(III) e Sm(III) são apresentadas na Figura 1. Pode-se observar a existência de duas fases: uma inicial com uma biossorção rápida, a qual contribui para a capacidade total de biossorção seguida por uma fase de adsorção mais lenta até a estabilização da capacidade de biossorção, quando o equilíbrio é atingido.

Para ambos os casos, tanto nos sistemas mono- quanto nos sistemas bi-elementares, a fase inicial compreendeu cerca de 30min e o tempo necessário para que a biossorção atingisse o equilíbrio foi em torno de 120min. Entretanto, ao final do experimento (300min), observou-se uma sutil ascensão da biossorção dos metais pela biomassa. De acordo com Kazy et al. (2006) este acúmulo temporário de metais demonstra uma cinética onde no mínimo, dois sítios ativos diferentes estão disponíveis na biomassa para a adsorção destes metais.

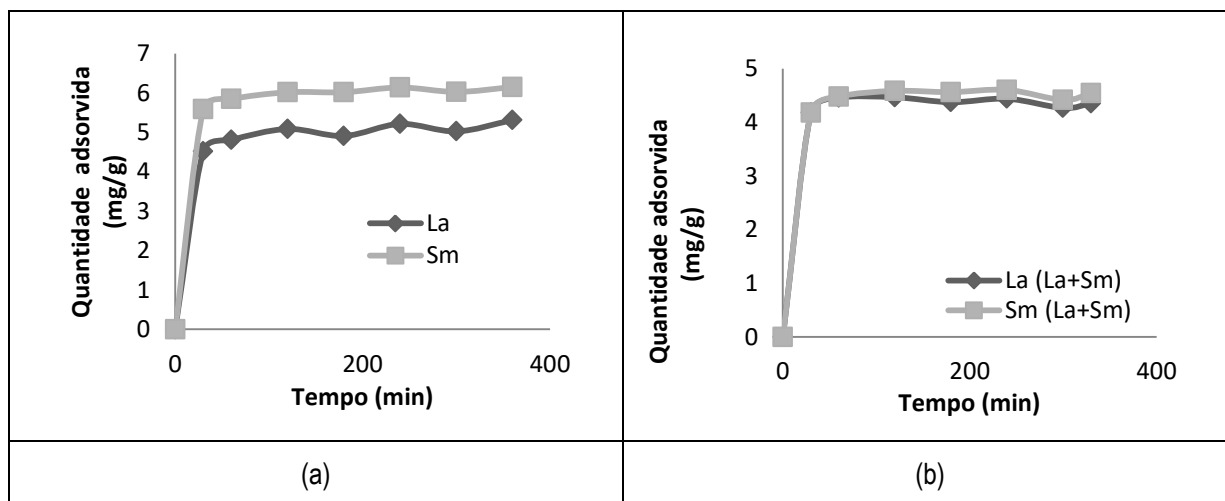


Figura 1. Cinética de biossorção para La(III) e Sm(III) (a) sistema mono -e (b) sistema bi-elementar utilizando biomassa *B. subtilis* imobilizada em gel de alginato de cálcio.

Modelos cinéticos foram aplicados a fim de analisar o mecanismo de controle do processo de biossorção, tal como a transferência de massa.

No modelo de pseudo-primeira ordem proposto por Lagergren (1898), a cinética de adsorção só é controlada pela difusão através de uma camada limite; e a expressão de velocidade baseia-se na capacidade de adsorção do adsorvente. A Equação 1 mostra a forma linearizada do modelo:

$$\log_{10}(q_e - q) = \log_{10}q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (1)$$

onde, q_e e q são as quantidades de metais adsorvidas (mg/g) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; K_1 é a constante de velocidade de adsorção (min^{-1}).

A aplicação da Equação 1, conforme os dados apresentados na Tabela 1, não se ajustou aos dados experimentais, pois seus coeficientes de correlação linear (R_2) ficaram distantes da unidade, tanto para os sistemas mono- e bi-elementares. Em resumo, a cinética de primeira-ordem não representa o mecanismo de bioadsorção.

O modelo de pseudo-segunda proposto por Ho e McKay (1999), envolve vários processos: forças eletrostáticas e reações químicas entre os sítios de ligação e os metais e a velocidade é dependente da quantidade do soluto adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida. Este modelo melhor se encaixa na maioria dos processos de bioadsorção. A Equação 2 mostra a forma linearizada do modelo:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

Onde k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g}/(\text{mg min})$); q_e e q são as quantidades de metais adsorvidas (mg/g) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente.

Conforme os valores apresentados na Tabela 1 para os R^2 que estão próximos a 1, este modelo se ajusta adequadamente ao processo bioadsorção.

Conforme Coimbra et al. (2017), há uma maior afinidade do Sm(III) pela bactéria *B. subtilis* imobilizada do que o La(III), o que justifica os valores apresentados na Tabela 1 para as quantidades adsorvidas de metal serem maiores para o Sm(III). Devido a essa preferência, a constante de velocidade (K_2) para o Sm(III) no sistema mono elementar se confirma. Entretanto, no sistema bi-elementar, o desvio pode ser justificado pela concentração inicial experimental de La(III) estar um pouco maior (acima de 50%) na solução bi-elementar, o que pode justificar um valor menor de K_2 para o Sm(III) neste sistema. Pois, no modelo de pseudo-segunda ordem à adsorção depende da quantidade de adsorvato, bem como da quantidade de adsorvente. É assumido que a capacidade de sorção é proporcional ao número de sítios ativos ocupados no adsorvente (HO e MCKAY, 1999).

A Tabela 1 apresenta os parâmetros cinéticos para o modelo pseudo-segunda ordem da bioadsorção dos metais pela biomassa bacteriana.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a biossorção de La(III) e Sm(III) pela bactéria *B. subtilis* imobilizada em gel de alginato de cálcio.

Pseudo-primeira ordem	La	Sm	La (La+Sm)	Sm (La+Sm)
K_1 (min ⁻¹)	$5,07 \times 10^{-03}$	$6,22 \times 10^{-03}$	$1,38 \times 10^{-03}$	$1,84 \times 10^{-03}$
$q_{e,calc}$ (mg/g)	1,14	1,90	12,59	3,82
R^2	0,69	0,73	0,04	0,15
Pseudo-segunda ordem	La	Sm	La (La+Sm)	Sm (La+Sm)
K_2 (g /mg min)	$2,66 \times 10^{-2}$	$4,79 \times 10^{-2}$	$4,33 \times 10^{-2}$	$2,96 \times 10^{-2}$
$q_{e,calc}$ (mg/g)	5,30	6,17	4,59	4,80
$q_{e,exp}$ (mg/g)	5,40	6,20	4,50	4,70
R^2	0,998	0,999	0,993	0,992

4.2. Estudo em regime contínuo

O experimento em coluna de leito fixo para a avaliação da dinâmica em regime contínuo da biossorção dos metais La(III) e Sm(III) pela biomassa bacteriana imobilizada, atingiu um ponto de saturação comprovado pela relação C_e/C_0 estar próxima a 1 (vide Figura 2). De acordo com a Fig. 2, o tempo de saturação, isto é, o tempo necessário para que a concentração no efluente atingisse 90-95% da concentração inicial, se deu: para o sistema mono-elementar, 240 min para La(III) e Sm(III); e para o sistema bi-elementar, 120 min para La (III) e 180 min para Sm(III).

A Figura 4 apresenta o desempenho da coluna em função do tempo (t) em min.

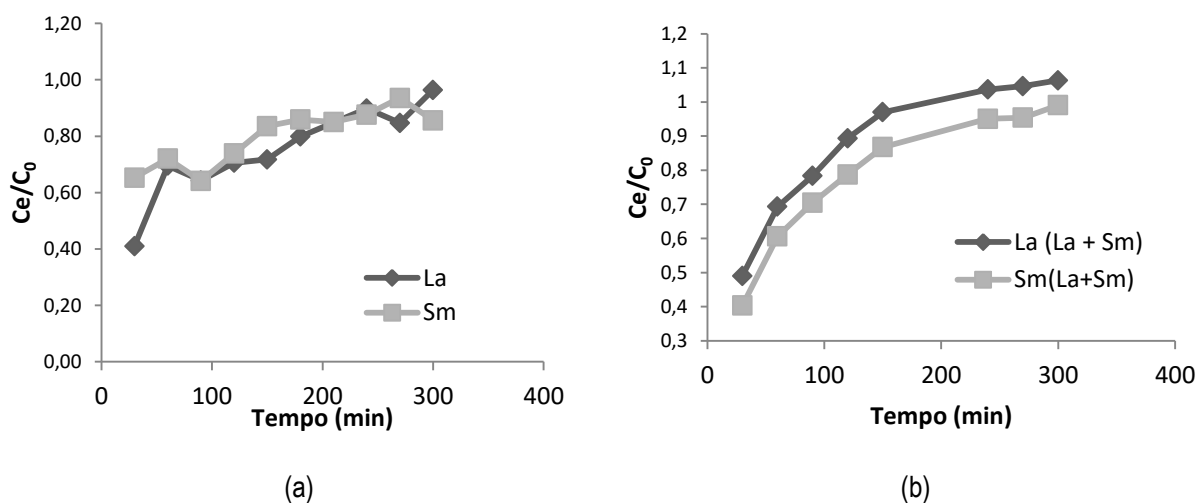


Figura 2. Gráfico do regime contínuo em coluna de leito fixo da biossorção para La(III) e Sm(III) em (a) sistema mono-elementar e (b) sistema bi-elementar utilizando biomassa de *B. subtilis* imobilizada em gel de alginato de cálcio.

Os dados experimentais apresentados no gráfico da Figura 4(b) indicam uma boa seletividade para o Sm(III), pois os dados numéricos para La(III) e Sm(III) representados pelas linhas de dispersão do gráfico não se sobrepõem.

Uma outra avaliação do desempenho da coluna pode ser pelo cálculo da eficiência de captação de metal pela biomassa bacteriana, em porcentagem, no tempo t. A Equação 3 que descreve a eficiência é dada por:

$$E_f = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

onde C_0 e C_t são a concentração inicial dos metais e a concentração de equilíbrio dos metais no tempo t, respectivamente.

A Figura 3 mostra a eficiência da coluna em função do tempo.

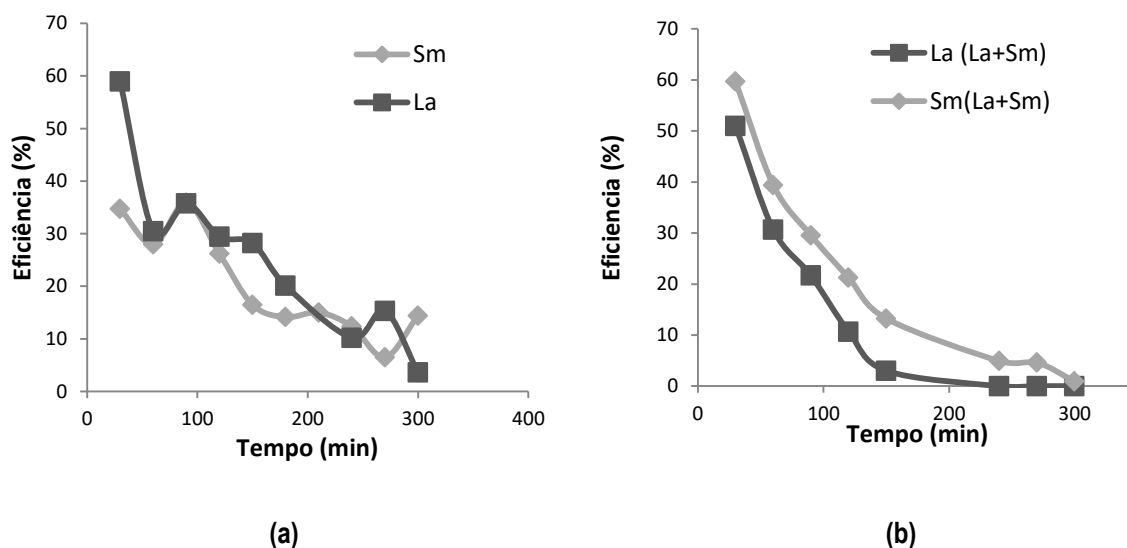


Figura 3. Gráfico de eficiência da biossorção para La(III) e Sm(III) para (a) sistema mono-elementar e (b) sistema bi-elementar utilizando biomassa de *B. subtilis* imobilizada em gel de alginato de cálcio.

Alguns fatores influenciam na eficiência da coluna, como: a concentração inicial da solução, a velocidade do fluxo, o tipo de biomassa utilizada, assim como o comprimento e a largura da zona de sorção também influenciam no desempenho da coluna. A Fig. 3 mostra que nas condições operacionais deste ensaio, a eficiência inicial, para ambos os casos, não ultrapassou os 60%, e ao final do ensaio, após 5h, a coluna já estava saturada. Logo, pode se afirmar que o desempenho da coluna foi mediano, porém satisfatório para tais condições.

5. Conclusão

Os resultados do estudo da cinética de biossorção revelaram, para ambos os casos estudados, que mais de 120 minutos são necessários para que o equilíbrio fosse atingido e que dos modelos cinéticos estudados, o de pseudo-segunda ordem se ajustou adequadamente ao processo de biossorção dos metais pela *B. subtilis* imobilizada.

Nos resultados do estudo em regime contínuo, a coluna apresentou desempenho satisfatório atingindo saturação ao final do processo. Para os metais analisados conjuntamente na coluna de leito fixo a bio sorção foi seletiva para o Sm(III).

Em resumo, os dados experimentais obtidos a partir dos dados cinéticos e dinâmicos destas condições operacionais darão subsídios para trabalhos futuros a fim de otimizar o processo para projetar reatores de grandes volumes em escala industrial, pois a bactéria *B. subtilis* imobilizada em gel de alginato de cálcio apresenta potencial biotecnológico para ser utilizada como bio sorvente.

6. Agradecimento

N. Coimbra agradece ao PCI/CNPq/CETEM pela bolsa concedida.

7. Referências Bibliográficas

ANDRÈS, Y.; THOUAND, G.; BOUALAM, M.; MERGEAY, M. Factors influencing the biosorption of gadolinium by micro-organisms and its mobilisation from sand. *Appl.Microbiol.Biotechnol.* 2000; 54; 262-67.

CAPORALIN, J.B. Comparação dos parâmetros de bio sorção dos elementos terras raras lantânio e neodímio utilizando biomassas de fungos filamentosos. Dissertação (Mestrado em biotecnologia). Instituto de química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

COIMBRA, N.; NASCIMENTO, N.; GIESE, E.C. Avaliação do uso de biomassa bacteriana imobilizada na bio sorção de terras-raras leves e médias. *HOLOS* 2017; 6; 136-146.

FERREIRA, J.M.; HONORATO, F.L.; ALSINA, O.L.S.; OLIVEIRA, L.S.C.; CAVALCANTI, E.B.; GOMES, W.C. Estudo do equilíbrio e cinética da bio sorção do Pb²⁺ por *Saccharomyces cerevisiae*. *Química Nova.* 2007; 30(5); 1188-1193.

GIESE, E.C.; MAGALHÃES, D.P.; EGLER, S.C. Bio sorção de elementos de terras-raras. *Série Tecnologia Mineral.* Rio de Janeiro, CETEM/MCTI. 2016.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry.* 1999; 34; 451-465.

KAZY, S.K.; SAR P. Lanthanum biosorption by a *Pseudomonas* sp.: equilibrium studies and chemical characterization. *Journal of Industrial Microbiology Biotechnology.* 2006; 33; 773-783.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar.* 1898; 24 (4); 1-39.

OLIVEIRA, R.C. Estudo da concentração e recuperação de íons lantânio e neodímio por bio sorção em coluna com a biomassa *Sargassum* SP. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia). Instituto de química, Universidade Estadual paulista, Araraquara, 2007.

Avaliação da recuperação de diamantes do resíduo de serragem em teares multifio

Diamonds recovery evaluation of the rock sawing residues from multiwire machine

Phillipe Fernandes de Almeida

Bolsista PCI - Estruturante, Tecnólogo em Rochas Ornamentais, D.Sc.

Francisco Wilson Hollanda Vidal

Supervisor, Engenheiro de Minas, D.Sc.

Resumo

A serragem das rochas é uma etapa do beneficiamento que visa transformar os blocos extraídos em pedreiras em chapas com espessuras comerciais, realizado em larga escala pelo tear multifio diamantado. O resíduo gerado por este equipamento é uma lama composta basicamente por pó de rocha, elementos metálicos e micros cristais de diamante desprendidos do fio diamantado. O objetivo deste trabalho foi realizar ensaios de beneficiamento do resíduo proveniente do processo de serragem com fios diamantados para recuperação dos diamantes presentes na lama. Foram encontrados bons resultados de concentração de diamantes no sistema de tratamento de efluentes líquidos, onde as amostras foram coletadas. Tais resultados reforçam o potencial de recuperação de diamantes em resíduos do processo de serragem em teares multifio para confecção de novas pérolas e outras ferramentas diamantadas.

Palavras chave: rochas ornamentais, fio diamantado, diamante, tear.

Abstract

Rock sawing is a stage of stone processing that aims to transform the blocks extracted in the quarries into slabs of commercial thickness, carried out on a large scale by the multiwire diamond machine. The residue generated by this equipment is a mug composed basically of rock powder, metallic elements and diamond crystals detached from the diamond wire. The objective of this work was to process of the residue from the diamond wire sawing to recover the diamonds present in the effluents. The diamond concentration results found in the liquid effluent treatment system where the samples were collected were satisfactory. These results reinforce the potential for diamond recovery in residues from multiwire machines for making new diamond tools.

Key words: dimension stone, diamond wire, diamond, sawgang.

1. Introdução

A indústria das rochas ornamentais representa uma atividade responsável por um ganho considerável para a economia brasileira, impulsionada diretamente pelo segmento de revestimento e ornamentação da construção civil. Um dos principais pilares de sustentação do setor é a exportação dos materiais processados pelas etapas de serragem e polimento, que no ano de 2018, representaram 77,52% das exportações brasileiras, totalizando cerca de US\$ 769,4 milhões (ABIROCHAS, 2019).

A etapa de serragem, que visa transformar os blocos extraídos nas pedreiras em chapas com espessuras comerciais, é realizada em grande escala pelos teares multifio diamantados. Estima-se que no Brasil existam cerca de 1.500 teares em operação. Deste total cerca de 1.200 são multilâmina e o restante predominantemente multifio diamantado. (VIDAL, 2014). Acredita-se que até 2020, visando ao atendimento dos mercados interno e externo, a capacidade brasileira de serragem de chapas poderá superar 120 milhões de metros quadrados por ano, com cerca de 80% dessa capacidade representada por teares multifio diamantados (ABIROCHAS, 2018).

Apesar desta atividade econômica ser de grande importância para balança comercial brasileira, sua prática gera uma quantidade significativa de resíduos. No Brasil estima-se que são gerados anualmente cerca de 2 Mt de resíduos finos. O resíduo gerado, quando se considera o tear multifio, é uma lama composta basicamente por pó de rocha, elementos metálicos da matriz da pérola e alguns micros cristais de diamante desprendidos do fio diamantado. Ainda que seja um resíduo menos agressivo ao meio ambiente, quando comparado com o resultante da serragem com teares multilâmina, a presença de elementos metálicos provenientes da matriz das pérolas diamantadas, como o cobalto, por exemplo, pode apresentar um potencial poluidor para os aterros de resíduos. Desta forma é de grande importância o desenvolvimento de estudos que permitam avaliar a viabilidade técnica de substituição da matriz metálica da pérola diamantada por um componente com menor impacto ambiental.

No âmbito do desenvolvimento de pesquisas sobre as rochas ornamentais o Centro de Pesquisa Mineral, em seu Núcleo Regional do Espírito Santo - CETEM/NRES, vem desempenhando um papel importante em inovações tecnológicas, devido a sua vocação regional de maior produtor e exportador de mármore, granitos e outras rochas ornamentais brasileiras. Em sua linha de atuação, as pesquisas realizadas pelo NRES visam aumentar os parâmetros de sustentabilidade do setor, pelo desenvolvimento de equipamentos simuladores de processos para testes de insumos ecoeficientes, o tratamento e aproveitamento de resíduos de rochas ornamentais dentro dos conceitos de economia circular.

Neste contexto, alguns trabalhos foram realizados no NRES, tendo o fio diamantado como objeto de estudo, desde a caracterização das pérolas, a recuperação do diamante presente nos resíduos de serrarias (SOUZA e VIDAL, 2013, 2014; EGRAMPHONTE et. al, 2018) e o desenvolvimento de pérolas de fio diamantado com matriz poliuretana elaborada a partir do óleo de mamona (MARCON, 2013), com base em uma patente desenvolvida pelo CETEM/NRES (BR 10 2012 032156 4, Depósito INPI 17/12/2012).

Partindo desta premissa, o presente trabalho visa analisar a viabilidade técnica de recuperação dos diamantes sintéticos presentes nos resíduos oriundos do processo de serragem em teares multifio diamantados, em prosseguimento as pesquisas realizadas pelo NRES. Esse estudo é a etapa inicial para o desenvolvimento de pérolas diamantadas confeccionadas à base de resina poliuretana de mamona e diamantes recuperados a partir do beneficiamento da lama da serragem dos blocos, e está inserida nos tópicos estruturantes e especiais do CETEM/NRES, que tem o intuito de desenvolver pesquisas tecnológicas visando aumentar a eficiência de produção de rochas ornamentais e a competitividade do setor, com sustentabilidade econômica, ambiental e social, buscando aperfeiçoar todas as etapas da cadeia produtiva do setor.

2. Objetivo

O objetivo do presente trabalho é analisar a viabilidade técnica de recuperação de diamantes por meio do beneficiamento de resíduo de teares multifio, utilizando as técnicas de flotação, separação em meio denso e separação magnética, para a utilização dos cristais em pesquisas posteriores, que visam realizar a confecção de pérolas diamantadas com matriz a base de resina poliuretana de mamona.

3. Material e Métodos

Em trabalhos anteriores que analisaram a viabilidade recuperação do diamante a partir dos resíduos do tear multifio, realizados por Souza e Vidal (2013, 2014) e Egramphonte et. al (2018), a coleta das amostras foram feitas diretamente nos teares multifio diamantados, com o uso de caixas receptoras instaladas abaixo do bloco em desdobramento. No presente estudo, a coleta foi realizada em uma empresa de Vargem Alta - ES, diretamente na caixa coletora do sistema de tratamento de efluentes da empresa, que precede o sistema de decantação da lama (Figura 1A e B) de 3 unidades de serragem de blocos. A amostra coletada foi seca em estufa a 100° C por 24 horas, homogeneizada e quarteada a fração de 4,789 k (Figura 1C). Esta alíquota foi peneirada a seco nas malhas 3,5, 10, 20 e 28 (Figura 2 A) e a úmido (Figura 2 B), nas malhas 35, 48, 65, 100. Este processo foi realizado para se confirmar em qual faixa granulométrica estaria presente os diamantes.



Figura 1. Coleta dos resíduos da serragem (A e B) e quarteamento das amostras para obtenção das alíquotas (C).



Figura 2. Peneiramento da amostra à seco (A) e a úmido (B).

Após essa etapa foi selecionado a faixa granulométrica entre as malhas 35 a 100, onde estava a concentração da maior parte dos diamantes em condições de aproveitamento. Desta forma, foi obtido uma amostra com 675 gramas para o beneficiamento. Por se tratar de um resíduo composto em grande parte por minerais com densidades inferiores a 2,7, dentre eles, quartzo e feldspatos, e como a densidade do diamante sintético é 3,51, realizou-se a separação da parte densa do resíduo (Figura 3C), composto por elementos metálicos e diamantes, por meio das técnicas de flotação (Figura 3A) e concentrações em meio denso utilizando bromofórmio (CHBr₃) (Figura 3B). A parte magnética foi retirada do resíduo final com o auxílio de ímã de mão (Figura 4), obtendo-se assim a massa de diamantes.

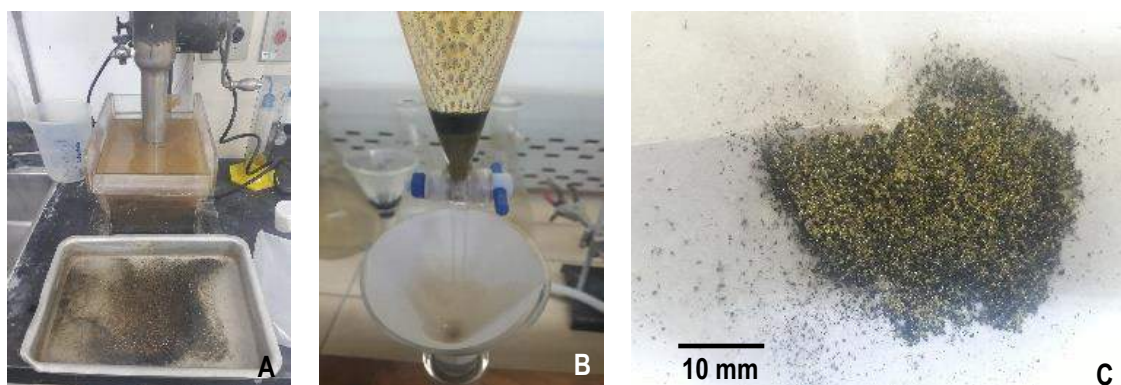


Figura 3. Obtenção da parte densa do resíduo: Flotação do resíduo (A), concentração em meio denso (B) e produto final obtido estes dois processos (C).

4. Resultados e Discussão

As tabelas seguir mostram os resultados da flotação dos resíduos (Tabela 1) e a separação em meio denso e separação magnética com ímã de mão (Tabela 2). Nota-se uma concentração de elementos densos no ensaio de flotação de 0,78 % do total do resíduo, oriundo de minerais componentes da rocha, diamantes e fragmentos metálicos da matriz das pérolas diamantadas.

Tabela 1. Resultado da flotação dos resíduos.

Produtos	Peso (g)	Peso (%)
Concentrado.	5,20	0,78
Rejeito	665,32	99,22
Total	670,52	100,00

Tabela 2. Resultados obtidos pela separação em meio denso e magnética.

Separação em líquido denso (d = 2, 81 g/ml)				Separação Magnética - Imã de mão			
Flutuado		Afundado		Magnético		Não Magnético	
m(g)	m(%)	m(g)	m(%)	m(g)	m(%)	m(g)	m(%)
0,6190	11,90	4,5500	87,50	0,0532	1,17	4,4020	96,75
Recuperação de Diamantes		m (g) :	4,4020	kg / t :	6.565		

O processo de obtenção do diamante por meio dos ensaios utilizados na presente pesquisa ocorreu de forma satisfatória, mostrando que a utilização dos equipamentos de concentração, nesta forma sequencial, promoveu a separação bem selecionada do diamante da massa do resíduo da serragem (Figura 4). A concentração final do diamante foi da ordem de 0,6% do total do resíduo beneficiado. Analisando essa massa obtida por meio de uma regra de três, pode-se concluir que a concentração de diamante neste resíduo beneficiado é da ordem de 6,5 kg/T.

Nos estudos realizados por Souza e Vidal (2013, 2014) e Egramphonte et. al (2018), os autores obtiveram a concentração de diamante da ordem 44,86 g/T e 60,6 g/T, respectivamente. Comparando os resultados destas pesquisas com os obtidos pelos ensaios aqui apresentados, nota-se que a concentração de diamante foi consideravelmente superior, sendo aproximadamente 100 vezes maior que os estudos anteriores. Tal fato é resultante do ponto de coleta dos resíduos, que foi realizada diretamente na caixa coletora de efluentes sólidos do tear, onde concentrou-se os fragmentos mais densos de resíduos de 3 teares, como os elementos metálicos e os diamantes, depositados ao longo de vários processos de serragem. Cabe ressaltar que a concentração de diamantes em resíduos de teares multifio pode ser influenciada diretamente pela concentração de diamantes na fabricação das pérolas dos fios. De acordo dados obtidos no estudo realizado por Egramphonte et. al (2018), em que os autores caracterizaram pérolas de alguns dos principais fios diamantados do setor de rochas, a concentração dos diamantes em relação à massa total da pérola pode variar entre 2 a 6 % por fabricante.

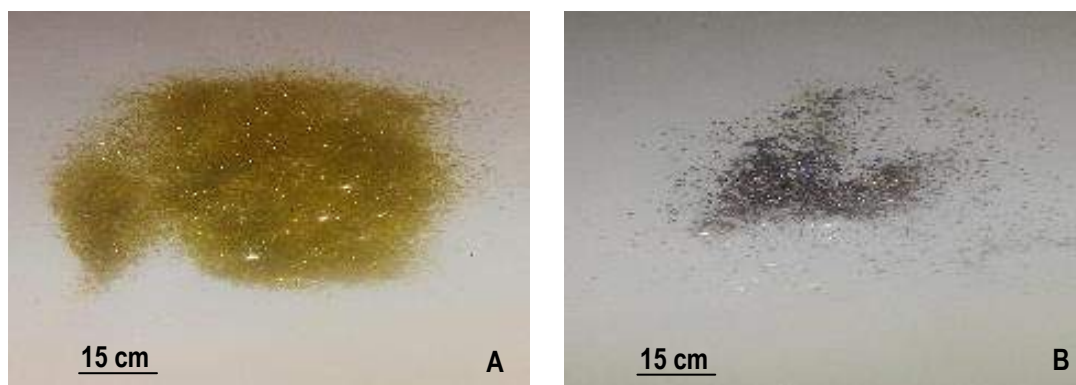


Figura 4. Diamante recuperado após as etapas de tratamento (A) e elementos metálicos separados pelo imã de mão (C).

Para a confirmação mais acurada da concentração de diamantes por tonelada de resíduo, será realizada uma nova campanha de coleta de amostras após a limpeza total das caixas coletoras de efluentes e com um número de serradas pré-determinados. Os próximos passos da presente pesquisa englobarão ensaios de caracterização dos diamantes recuperados e de diamantes extraídos de pérolas diamantadas novas, por meio de análise de forma e distribuição granulométrica dos cristais, bem como a realização de imageamento das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para análise da integridade física dos cristais.

5. Conclusão

A metodologia de obtenção dos diamantes recuperados pelo beneficiamento do resíduo dos teares multifio diamantados mostrou-se viável do ponto de vista técnico, pela adoção da metodologia aplicada. Caso a alta concentração de diamante obtida na pesquisa for confirmada, bem como a integridade física dos cristais de diamante, a adoção da presente metodologia de beneficiamento dos resíduos em nível industrial poderá ser economicamente viável. Além disto, os diamantes recuperados poderão ser destinados à outras indústrias que fabricam ferramentas diamantadas, como rebolo abrasivos para polimento de rochas, lixas e discos diamantados.

Os parâmetros obtidos pela presente pesquisa servirão de base para o desenvolvimento, dentro da linha estruturante do CETEM/NRES, de confecção de pérolas diamantadas, elaboradas com a resina poliuretana à base de óleo de mamona, que serão testadas em equipamento em desenvolvimento pelo NRES que simula o desgaste de pérolas diamantadas.

6. Agradecimento

Ao CNPq pela bolsa concedida, ao colega bolsista CNPq/PIBIT do NRES Gustavo Egramphonte pela realização, auxílio nos ensaios laboratoriais e interpretação dos dados, ao técnico do CETEM Carlos Alberto pela realização dos ensaios de concentração e à Empresa Gramalto, pelo fornecimento dos materiais da presente pesquisa.

7. Referências Bibliográficas

ABIROCHAS – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. **Estudo da competitividade brasileira no setor de rochas ornamentais e de revestimento: estratégia para uma política nacional de desenvolvimento setorial**. Brasília, DF, ISBN: 978-85-45530-00-8. 166p. 2018

ABIROCHAS – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. **Balanco das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais em 2018**. Informe 01/2019. 18p. 2019

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

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

SOUZA, D.V.; VIDAL, F.W.H. **Análise da recuperação do diamante oriundo do resíduo de teares multifio**. In: XXII Jornada de Iniciação Científica, CETEM-MCTI, Rio de Janeiro, Brasil, 3p., 2014.

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

Mineração urbana para a gestão de equipamentos eletroeletrônicos: Avaliações preliminares para a aplicação dos ODS

Urban Mining for the management of electronic equipment: Preliminary evaluations for the application of the SDGs

Renata da Costa Barreto
Bolsista PCI, Geoquímica, D.Sc.

Lúcia Helena Xavier
Supervisora, Bióloga, D.Sc.

Resumo

A mineração urbana se constitui no aproveitamento econômico de matérias-primas secundárias, resultantes da geração de resíduos, pelo descarte de produtos pós-consumo. Estas matérias-primas voltam à cadeia por meio de recirculação ou reciclagem, o que minimiza impactos ambientais e favorece a sustentabilidade. Neste tipo de atividade ao contrário da mineração convencional, onde a extração de minerais metálicos e não metálicos é feita a partir dos recursos naturais, é possível o reaproveitamento de metais a partir de lixo eletroeletrônico, resíduos de construção e demolição. No que se refere especificamente ao uso dos recursos naturais, a Agenda 2030 e os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) buscam justamente equilibrar os recursos renováveis e controlar os estoques finitos através da circularidade de materiais, com o reaproveitamento de resíduos na elaboração de novos produtos. Pesquisas sobre mineração urbana de REEE e ferramentas que auxiliem a logística reversa e a produção mais limpa são complementares à economia circular e aderentes às propostas de sustentabilidade previstas na Agenda 2030. Assim, o objetivo deste estudo é avaliar a mineração urbana de resíduos eletroeletrônicos dentro dos princípios dos ODS, de modo a permitir critérios e mecanismos de atuação que possam favorecer o cumprimento das metas estabelecidas.

Palavras chave: mineração urbana, ODS, economia circular, resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE).

Abstract

Urban mining is the economic exploitation of secondary raw materials, resulting from the generation of waste, by the disposal of post-consumer products. These raw materials return to the productive chain through recirculation or recycling, which minimizes environmental impacts and favors sustainability. In this type of activity, unlike conventional mining, where the extraction of metallic and non-metallic minerals is made from natural resources, it is possible to reuse metals from electrical and electronic waste, construction and demolition waste. With specific reference to the use of natural resources, the Agenda 2030 and the Sustainable Development Goals (SDG) seek precisely to balance renewable resources and control finite stocks through the circularity of materials, with the reuse of waste in the elaboration of new products. Research on urban E-Waste mining and tools that support reverse logistics and cleaner production are complementary to the circular economy and adherent to the

sustainability proposals set forth in Agenda 2030. Thus, the objective of this study is to evaluate the urban mining of electro-electronic waste within the SDG principles, in order to allow criteria and mechanisms for action that may favor compliance with established goals.

Key words: urban mining, SDG, circular economy, E-waste.

1. Introdução

O conceito de mineração urbana parte do princípio do aproveitamento econômico de matérias-primas secundárias, resultantes da geração de resíduos, pelo descarte de produtos pós-consumo, sendo estes de características diversas. Estas matérias-primas voltam à cadeia por meio de recirculação ou reciclagem, minimizando os impactos ambientais e favorecendo a sustentabilidade. Contrapondo a mineração convencional, onde a extração de minerais metálicos e não metálicos é feita a partir dos recursos naturais, na mineração urbana é possível o reaproveitamento de metais, a partir de lixo eletroeletrônico, resíduos de construção e demolição (XAVIER; LINS, 2018).

Economia Circular é um conceito econômico estratégico em que se baseia na redução, reutilização, recuperação e reciclagem de materiais e energia, num processo fechado e integrado, evitando a exploração exacerbada dos recursos minerais (LUZ, 2017) e que possui a capacidade de promover a dissociação entre o crescimento econômico e o aumento no consumo de recursos, de forma a atingir novas demandas de circularidade e, com isso, formar novas cadeias de valor (BERNARDI; DIAS, 2018). A circularidade de materiais, com o reaproveitamento de resíduos na elaboração de novos produtos é um diferencial a ser atingido e, para isso, temos os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS).

Os ODS fazem parte da Agenda 2030, um plano de ação desenvolvido pela Organização das Nações Unidas (ONU), em 2015, composto 17 objetivos, complementados por 169 metas estabelecidas durante a Cúpula das Nações Unidas sobre o Desenvolvimento Sustentável. Os ODS podem ser trabalhados individualmente, mas a possibilidade de integrar diversos campos da ciência, promovendo uma maior interdisciplinaridade entre eles é o diferencial para que suas metas sejam atingidas (ONU, 2015).

A perspectiva ampliada dos ODS considera não somente a satisfação das necessidades econômicas da geração atual, mas, a possibilidade das gerações futuras subsistirem, através do uso racional dos recursos naturais pela geração presente. Neste sentido, uma nova visão do uso de matérias primas provenientes dos recursos naturais começa a ocorrer por parte de empresas (muitas de grande porte) buscando formas mais inteligentes, ágeis, modernas e ambientalmente adequadas de fazer negócio (UNIDO, 2016).

No que se refere aos processos produtivos, começam também a surgir novas formas de interação entre os diversos elos das cadeias de produção e consumo, com inclusão de elementos não previstos até o momento. A ampliação da reciclagem dos resíduos em alguns países europeus, para usar um exemplo, já está criando séria concorrência para as empresas de *commodities*, como as mineradoras – muitas destas já ampliaram suas

estratégias de negócio para se tornarem fornecedores de materiais, sejam estes oriundos de uma jazida, dos restos de uma fábrica ou mesmo da coleta seletiva do lixo (RIBEIRO, 2018).

Estudos sobre mineração urbana de REEE e ferramentas que auxiliem os processos de gestão, como monitoramento de desempenho, análise de ciclo de vida, logística reversa e produção mais limpa são complementares à economia circular e aderentes às propostas de sustentabilidade previstas na Agenda 2030. Este estudo faz parte do projeto intitulado “Mineração Urbana para a gestão de equipamentos eletroeletrônicos”.

2. Objetivo

Avaliar a mineração urbana de resíduos eletroeletrônicos dentro dos princípios dos ODS, de modo a permitir critérios e mecanismos de atuação que possam favorecer o cumprimento das metas estabelecidas.

3. Material e Métodos

A metodologia utilizada neste estudo foi baseada em levantamento de dados secundários a partir de artigos científicos e páginas específicas, relacionadas aos temas mineração urbana e resíduos sólidos urbanos e também pelo site da Organização Das Nações Unidas (ONU) para informação sobre os 17 Objetivos do Desenvolvimento Sustentável e suas respectivas metas. A seguir, foi realizada uma análise das informações obtidas para, finalmente, fazer uma correlação entre os temas.

4. Resultados e Discussão

Em uma análise preliminar, pode-se dizer que os ODS 11 e 12 são os que possuem maior interação com o tema, uma vez que o primeiro se refere a “Cidades e Comunidades Sustentáveis” e o segundo, trata dos “Padrões de Produção e Consumo Responsável”.

O ODS 11 que trata especificamente dos aspectos de cidades mais inclusivas, seguras, sustentáveis e resilientes a desastres ou a eventos incomuns traz metas específicas que se coadunam bastantes com o tema do gerenciamento de resíduos sólidos, reuso e reciclagem de materiais utilizados no processo produtivo em ambientes urbanos, Especificamente, a meta 11.6 trata da redução dos impactos ambientais pela vida e produção econômica nas cidades.

O ODS 12 aborda a produção e o consumo sustentáveis, com foco em ações globais (12.1) e locais, como alcançar o uso eficiente de recursos naturais (12.2), reduzir o desperdício de alimentos (12.3), manejar resíduos químicos de maneira responsável (12.4). Neste objetivo, também estão incluídos a diminuição da emissão de poluentes (12.4) e o cuidado com resíduos sólidos (12.5).

Na avaliação de eficiência da reciclagem dos resíduos eletroeletrônicos como recurso, indicadores de impactos ambientais também podem ser usados para quantificar tais benefícios. Entretanto, o conceito de resíduo como recurso é baseado em dois paradigmas: (a) a busca pela redução dos resíduos, que implica em uma redução do uso de recursos, e (b) a recuperação de resíduos e o reuso de materiais, a qual também implica a redução do

uso de recursos naturais (HUYSMAN ET AL., 2015). Portanto, as eficiências obtidas se expressam, por fim, em uma comparação e quantificação do que é passível de ser evitado, no nível dos impactos ambientais advindos do sistema de produção. Essa perspectiva se baseia na evidência de que a redução do uso de recursos naturais consequentemente gera uma redução dos impactos ambientais (ALLACKER ET AL., 2014).

São levantadas possibilidades de práticas para empresas e também para a gestão do Estado, por meio da realização de compras públicas sustentáveis (12.7). Neste sentido, as iniciativas nos temas mineração urbana e resíduos sólidos urbanos são bastante pertinentes para o atingimento das metas propostas por este objetivo, ao colaborarem na construção de indicadores do ciclo de vida dos materiais, promovendo uma percepção sobre o sistema produtivo de ponta-a-ponta, incitando melhores práticas nas compras públicas (BIDERMAN, 2008).

O tema também é diretamente transversal aos ODS 3, 8, 9, 10 e 17, que tratam de “Saúde e Bem estar”, do “Trabalho Decente e Crescimento Econômico”, da “Indústria, Inovação e Infraestrutura” e “Parcerias e Meios de Implementação” e, ainda indiretamente ligados aos demais ODS.

Utilizando-se como base os ODS e suas metas, disponibilizados pela ONU-Brasil em página própria, (ONU, 2015) e as ações realizadas no âmbito da mineração urbana de REEE, descritas em Xavier e Lins (2018), foram destacadas uma ou mais ações possíveis dentro da mineração urbana, conforme apresentado na Tabela 1 a seguir.

Tabela 1. ODS e metas aderentes aos estudos de Mineração Urbana de REEE.

ODS	Meta	Ação dentro da Mineração Urbana
ODS 11. Cidades e Comunidades Sustentáveis	11.6 Até 2030, reduzir o impacto ambiental negativo per capita das cidades, inclusive prestando especial atenção à qualidade do ar, gestão de resíduos municipais e outros;	Promoção da gestão de resíduos sólidos urbanos, no âmbito dos REEE, reduzindo o impacto ambiental causado por descartes inadequados e consolidando a mineração urbana destes resíduos.
ODS 12. Padrões de Produção e Consumo Responsável	12.4 Até 2020, alcançar o manejo ambientalmente saudável dos produtos químicos e todos os resíduos, ao longo de todo o ciclo de vida destes, de acordo com os marcos internacionais acordados, e reduzir significativamente a liberação destes para o ar, água e solo, para minimizar seus impactos negativos sobre a saúde humana e o meio ambiente; 12.5 Até 2030, reduzir substancialmente a geração de resíduos por meio da prevenção, redução, reciclagem e reuso;	Promoção da redução da geração de REEE, por meio do manejo adequado, cuidados ao longo do seu ciclo de vida, de forma a promover o sistema de logística reversa e a economia circular por meio da mineração urbana de REEE; Promoção da redução de emissões de gases poluentes (dioxinas e furanos) para a atmosfera, bem como de particulados atmosféricos emitidos com manuseio inadequado e quebra de REEE na mineração urbana; Promoção da redução da contaminação do solo e dos lençóis freáticos por metais tóxicos e cinzas metálicas, com o descarte e disposição adequada dos REEE.

ODS 3 Boa saúde e Bem estar	<p>3.9 até 2030, reduzir substancialmente o número de mortes e doenças por produtos químicos perigosos, contaminação e poluição do ar e água do solo.</p> <p>3.d reforçar a capacidade de todos os países, particularmente os países em desenvolvimento, para o alerta precoce, redução de riscos e gerenciamento de riscos nacionais e globais de saúde.</p>	<p>Promoção de melhores condições de saúde, por conta do descarte adequado dos REEE;</p> <p>Promoção de um melhor gerenciamento de riscos à saúde, por meio de programas de assistência e capacitação de pessoas e comunidades presentes nos locais de disposição e manuseio dos REEE.</p>
ODS 8. Trabalho Decente e Crescimento Econômico	<p>8.2 Atingir níveis mais elevados de produtividade das economias por meio da diversificação, modernização tecnológica e inovação, inclusive por meio de um foco em setores de alto valor agregado e dos setores intensivos em mão de obra;</p> <p>8.3 Promover políticas orientadas para o desenvolvimento que apoiem as atividades produtivas, geração de emprego decente, empreendedorismo, criatividade e inovação, e incentivar a formalização e o crescimento das micro, pequenas e médias empresas, inclusive por meio do acesso a serviços financeiros</p> <p>8.4 Melhorar progressivamente, até 2030, a eficiência dos recursos globais no consumo e na produção, e empenhar-se para dissociar o crescimento econômico da degradação ambiental, de acordo com o Plano Decenal de Programas sobre Produção e Consumo Sustentáveis, com os países desenvolvidos assumindo a liderança</p>	<p>Promoção do trabalho digno e decente àqueles que exercem atividades dentro do sistema de logística dos REEE, com ferramentas e equipamentos adequados ao desmonte seguro dos equipamentos eletroeletrônicos, bem como com o uso de tecnologias modernas, onde o contato entre os resíduos e o trabalhador ocorra em situações controladas, minimizando riscos de acidentes e priorizando a segurança e a saúde destes trabalhadores.</p> <p>Promoção de políticas de apoio à atividade produtiva da cadeia de logística reversa, desde o descarte até à disposição final, passando pela acomodação correta e desmonte seguro dos REEE, com incentivos à inovação, empreendedorismo e crescimento de empresas no setor.</p>
ODS 9. Indústria, Inovação e Infraestrutura	<p>9.2 Promover a industrialização inclusiva e sustentável e, até 2030, aumentar significativamente a participação da indústria no setor de emprego e no PIB, de acordo com as circunstâncias nacionais, e dobrar sua participação nos países menos desenvolvidos;</p> <p>9.5 Fortalecer a pesquisa científica, melhorar as capacidades tecnológicas de setores industriais em todos os países, particularmente os países em desenvolvimento, inclusive, até 2030, incentivando a inovação e aumentando substancialmente o número de trabalhadores de pesquisa e desenvolvimento por milhão de pessoas e os gastos público e privado em pesquisa e desenvolvimento;</p>	<p>Promoção da participação e inclusão de indústrias de logística, desmonte, condicionamento e reciclagem de REEE no país, com capacitação adequado e aumento de empregos no setor;</p> <p>Promoção de pesquisas científicas, com melhores tecnologias e capacidade de inovação, para conhecimento e adequação de técnicas sustentáveis de reutilização e reciclagem de REEE, bem como a promoção de estudos de viabilidade de rotas de separação e refino dos metais preciosos, terras raras e demais substâncias e materiais de valor, provenientes da mineração urbana de REEE.</p>

	9.b Apoiar o desenvolvimento tecnológico, a pesquisa e a inovação nacionais nos países em desenvolvimento, inclusive garantindo um ambiente político propício para, entre outras coisas, a diversificação industrial e a agregação de valor às commodities;	
ODS 10. Redução das Desigualdades	<p>10.1 Até 2030, progressivamente alcançar e sustentar o crescimento da renda dos 40% da população mais pobre a uma taxa maior que a média nacional;</p> <p>10.2 até 2030, empoderar e promover a inclusão social, econômica e política de todos, independentemente da idade, gênero, deficiência, raça, etnia, origem, religião, condição econômica ou outra.</p>	Promoção do crescimento de renda e oportunidades para a população de maior vulnerabilidade social e econômica, com inclusão social e de gênero.
ODS 17. Parcerias e Meios de Implementação	<p>17.7 Promover o desenvolvimento, a transferência, a disseminação e a difusão de tecnologias ambientalmente corretas para os países em desenvolvimento, em condições favoráveis, inclusive em condições concessionais e preferenciais, conforme mutuamente acordado;</p> <p>17.14 Aumentar a coerência das políticas para o desenvolvimento sustentável;</p> <p>17.17 Incentivar e promover parcerias públicas, público-privadas e com a sociedade civil eficazes, a partir da experiência das estratégias de mobilização de recursos dessas parcerias.</p>	Promoção do desenvolvimento de tecnologias adequadas ao país, bem como fortalecimento da difusão de tecnologias já consolidadas em países desenvolvidos, no âmbito da gestão e reciclagem de REEE provenientes da mineração urbana.

Note que, o potencial de execução dessas ações é sabido, porém é necessário para analisar mais profundamente essas correlações. Este é o próximo passo a ser realizado no projeto.

5. Conclusão

A classificação da mineração urbana e a gestão de REEE atrelados aos ODS abre um leque de possibilidades para desenvolvimento de pesquisas, estudos e produtos, dentro da perspectiva mundial da Agenda 2030. O estabelecimento de metas e indicadores de desenvolvimento sustentáveis representa, inegavelmente, um avanço para mensurar e avaliar o caminho que as sociedades estão trilhando rumo a uma relação mais equilibrada com a sustentabilidade do planeta e passa, necessariamente, pela questão da quantidade de resíduos que se gera no nosso consumo diário. Para atingimento dessas metas, são necessárias ações estratégicas para regulamentações e promoção de políticas públicas realmente coerentes. Necessárias também

se fazem as parcerias, muitas já existentes, que, no entanto, precisam de consolidação, assim como o engajamento dos cidadãos, grupos organizados da sociedade civil, governo e outras associações, no sentido de repensar o padrão de consumo e a utilização de matérias-primas e seu descarte.

6. Agradecimento

Agradeço ao CETEM e ao CNPq pela bolsa concedida, à equipe do projeto e ao pesquisador José Luiz Sena do Nascimento, coautor do trabalho enviado ao ENTMME 2019.

7. Referências Bibliográficas

ALLACKER, K.; MATHIEUX, F.; MANFREDI, S.; PELLETIER, N.; CAMILLIS, C.; ARDENTE, F.; PANT, R. **Allocation solutions for secondary material production and end of life recovery: proposals for product policy initiatives**. Resources Conservation Recycling, v. 88, p. 1-12. 2014.

BERNARDI, P.; DIAS, J.M. **O mercado da Economia Circular**. Fundação Getúlio Vargas. GV Executivo, v. 17, n. 5, p. 34-37. Set./out. 2018. Disponível em: <<http://bibliotecadigital.fgv.br/ojs/index.php/gvexecutivo/article/download/77340/74189>>. Acesso em: jun. 2019.

BIDERMAN, R.; MACEDO, L.S.V.; MONZONI, M.; MAZON, R. (Orgs). **Guia de compras públicas sustentáveis: uso do poder de compra do governo para a promoção do desenvolvimento sustentável**. ICLEI/LACS/FGV, 2008. Disponível em: <https://www.mma.gov.br/estruturas/a3p/_arquivos/guia_compras_sustentaveis.pdf>. Acesso em: jul. 2019.

DMHSPE. Nov. 2009. In: **Huysman et al. Toward a systematized framework for resource efficiency indicators**. Resources, Conservation and Recycling, v. 95, p. 68-76. Fev. 2015.

HUYSMAN, S.; SALA, S.; MANCINI, L.; ARDENTE, F.; ALVARENGA, R.; MEESTER, S.; MATHIEUX, F.; DEWULF, J. **Toward a systematized framework for resource efficiency indicators**. Resources, Conservation and Recycling, v. 95, p. 68-76. Fev. 2015.

ONU - ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Objetivos do Desenvolvimento Sustentável**. Brasil, 2015. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/pos2015/>>. Acesso em: jun. 2019.

RIBEIRO, FLAVIO DE MIRANDA. **Produção e consumo responsáveis: Um objetivo para o desenvolvimento sustentável na indústria**. Revista da Fiesp. [Online]. Disponível em: <<https://www.fiesp.com.br/indices-pesquisas-e-publicacoes/artigo-flavio-ribeiro/>>. Acesso em: jun. 2019.

UNIDO - UNITED NATIONS INDUSTRIAL DEVELOPMENT ORGANIZATION. **Industrial Development Report 2016 - The Role of Technology and Innovation in Inclusive and Sustainable Industrial Development**. Vienna. 2015.

XAVIER, L.H.; LINS, F.A.F. **Mineração Urbana de resíduos eletroeletrônicos: uma nova fronteira a explorar no Brasil**. Brasil Mineral, n.379. Março, 2018.

Desenvolvimento de tecnologias de separação para a produção dos óxidos de terras-raras empregados na produção de ímãs permanentes

Development of separation technologies for the production of rare earth oxides used in permanent magnet production

Renata Maria de Freitas
Bolsista PCI, Eng. Química.

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

Resumo

Os elementos terras-raras (ETR) apresentam vasta aplicação nas indústrias de alta tecnologia, sendo cada vez mais necessários como insumo nas tecnologias verdes. O Neodímio e Disprósio, que fazem parte dos ETR, estão presentes em ímãs permanentes de alta potência e foram considerados recursos de médio risco. Desta forma, o objetivo desse estudo é o desenvolvimento de tecnologias de separação dos ETR a fim de obter óxidos de terras-raras usados na fabricação de ímãs permanentes. Para este estudo foi usado um concentrado de hidróxido de terras-raras fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). Duas etapas de separação foram realizadas. Na primeira o Cério foi separado dos demais ETR e na segunda o início do estudo da separação dos ETR pesados e leves. Essa segunda etapa foi realizada empregando a técnica de extração por solvente, onde o extratante utilizado foi o ácido organofosforado P507 nas concentrações 2%, 6% e 10% (v/v), cujos resultados serão usados para a simulação e modelagem do processo de separação de ETR leves e pesados. Na primeira etapa foi possível separar 98,9% de Cério do resto dos terras - raras se obtendo um licor clorídrico com $0,86 \text{ g.L}^{-1}$ de Cério, enquanto na segunda etapa foi possível obter valores de do coeficiente de distribuição (D) dos ETR em função do pH de equilíbrio a partir dos quais se construíram curvas de LogD em função do pH de equilíbrio, necessárias na modelagem. De forma geral, as extrações dos ETR aumentaram com o aumento da concentração de P507 e com o aumento do pH de equilíbrio.

Palavras chave: elementos terras-raras, ímãs permanentes, extração por solvente.

Abstract

Rare earth elements (REE) are widely used in high-tech industries and are increasingly needed as input in green technologies. Neodymium and Dysprosium, which are part of the REEs, are present in high powered permanent magnets and were considered medium risk resources. Thus, the objective of this study is to develop technologies for separation of REE to obtain rare earth oxides that will be part of the production of permanent magnets. This study was conducted from a rare earth hydroxide supplied by The Brazilian Metallurgy and Mining Company (CBMM), where two separation steps were performed. The first consisted of separating the Cerium from the other REE and the second consisted of separating the heavy and light REE in the Neodymium/Samarium cut. This second step was performed using the solvent extraction technique, where the extraction system used was

the organophosphorus acid P507 at concentrations of 2%, 6% and 10% (v/v), whose results will be used for the simulation and modeling of the light and heavy ETR separation process by solvent extraction. In the first stage it was possible to separate 99% of cerium from the other rare earths obtaining a hydrochloric liquor with 0.86 g.L⁻¹ of Cerium, while in the second stage it was possible to obtain REE distribution coefficient (D) values a function of the equilibrium pH from which they were constructed LogD curves as a function of the equilibrium pH, necessary in the modeling. Overall, REE's extractions increased with increasing P507 concentration and increasing equilibrium pH value.

Key words: rare earth elements, permanent magnets, solvent extraction.

1. Introdução

Cada vez mais os elementos terras-raras (ETR) vêm se mostrando necessários, principalmente por conta da transição da economia atual para uma mais verde e de baixo consumo de carbono, onde ímãs permanentes, baterias NiMH recarregáveis, fósforo de lâmpadas fluorescentes e de Leds, catalisadores e muitas outras tecnologias apresentam tais elementos (BINNEMANS et al., 2013). Dentre os materiais que podem ser aplicados em tecnologias verdes, Neodímio (Nd) e Disprósio (Dy), que fazem parte dos ETR, foram identificados como recursos de médio risco, ou seja, a demanda de Nd e Dy em algum momento pode exceder a produção antes de 2050 (VALERO; CALVO; ORTEGO, 2018). Esses elementos encontram-se presentes em ímãs permanentes de alta potência de neodímio-ferro-boro (NdFeB), utilizados em motores elétricos a fim de produzir maior potência e torque com menor tamanho e peso (GUPTA.; KRISHNAMURTHY, 1992).

Dos principais minerais que contêm ETR, apenas a monazita é de interesse comercial no Brasil, já que a bastnasita não ocorre em quantidades significativas, no território brasileiro, e a xenotima apenas em quantidades pequenas em minas aluviais de Estanho (SOUZA FILHO, 2014). Além disso, na mina de Araxá (MG) o rejeito da produção de Nióbio da CBMM apresenta grande quantidade de ETR, sendo extraídos na forma de sulfatos duplos e Hidróxidos de ETR que são comercializados, desde 2010 com capacidade de 1200 t/ano (TAKEHARA; SILVEIRA, 2014).

Nos últimos anos, o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) vem estudando formas de separar os ETR utilizando a extração por solvente (SX), a partir de licores clorídricos sintéticos de ETR com composição semelhante à lixívia de monazita (Nascimento et al., 2014). O presente trabalho foi realizado utilizando o Hidróxido de ETR da CBMM para a produção do licor clorídrico que será usado para estudar a separação de Didímio (Praseodímio - Neodímio) e Disprósio, empregados na produção de ímãs permanentes. A estratégia para separar didímio e disprósio de uma mistura de ETR consiste em quatro etapas ou cortes de separação. O primeiro corte é do Nd/Sm sendo separados os ETR leves de pesados. Nesta separação os ETR pesados são extraídos e os Leves permanecem na fase aquosa (refinado). A segunda etapa consiste em separar La/Pr a partir do refinado da primeira etapa. Nesta etapa o didímio é extraído e o Lantânio fica na fase aquosa. Para obter o Disprósio, são necessários também dois cortes, um entre Tb/Dy e outro entre Dy/Ho. O extrato da primeira etapa será usado na 3ª e 4ª etapas.

Como o hidróxido trabalhado apresenta grande quantidade de Cério, foi necessário primeiramente separá-lo dos demais ETR e em seguida proceder à SX no corte Neodímio/Samário (Nd/Sm) obtendo resultados que posteriormente farão parte da modelagem e simulação do processo de separação de ETR.

2. Objetivo

Desenvolver tecnologias de separação de elementos terras-raras a fim de contribuir com a implementação e o desenvolvimento integral da cadeia produtiva sustentável de seus óxidos, que servem como subsídio para produção de ímãs permanentes, a partir de monazita da mina da CBMM de Araxá.

3. Material e Métodos

3.1. Separação do Cério por solubilização seletiva com ácido clorídrico

A composição do hidróxido de ETR da CBMM aparece na Tabela 1. A composição deste hidróxido foi fornecida pela própria empresa.

Tabela 1. Composição dos elementos presentes no Hidróxido de ETR fornecidos pela CBMM.

Elemento	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Outros
Composição (%)	30,31	47,78	4,21	12,35	1,01	4,34

A separação do cério dos outros ETR foi realizada misturando o hidróxido de ETR com 2,5mL de água/g de hidróxido. Em seguida, o pH da mistura foi ajustado com Ácido clorídrico (HCl) 12mol.L⁻¹ até a estabilidade do pH a 2,8; sendo que a dosagem foi realizada de maneira lenta para não promover a solubilização do Ce⁺⁴, em pH < 2,8. Este experimento foi realizado em temperatura ambiente (25°C) sob agitação. Após esse tempo, a mistura foi filtrada em sistema de filtração à vácuo e o sólido (*cake*) coletado no papel de filtro foi lavado com 2,5mL de água/g de hidróxido.

Um licor clorídrico solubilizando completamente a mistura de Hidróxidos de ETR da CBMM incluindo o Cério também foi preparado. Para isto foi adicionado HCl 12mol.L⁻¹ à mistura do Hidróxido de ETR e água.

As análises quantitativas dos elementos terras-raras presentes no licor clorídrico de ETR sem Cério e com Cério foram realizadas por espectrofotometria UV-Vis usando um espectrofotômetro modelo DR-6000 da Hach. Os elementos que apresentaram picos de absorção e seus respectivos comprimentos de onda foram: Cério ($\lambda = 296$ nm), Praseodímio ($\lambda = 444$ nm), Neodímio ($\lambda = 794$ nm) e Samário ($\lambda = 401$ nm). Para a quantificação destes elementos foram preparadas curvas de calibração para cada um dos elementos anteriores. A quantificação do Lantânio foi realizada por diferença da concentração total de ETR obtida a partir da titulação complexométrica com EDTA, usando como indicador o Xileno orange (SKOOG; HOLLER; NIEMAN 1998).

3.2. SX no corte Nd/Sm

Os ensaios de extração por solvente foram realizados utilizando como extratante o ácido organofosforado P507 (ácido 2-etil-hexil fosfônico mono 2-etil-hexil-éster) nas concentrações 2%, 6% e 10% (v/v)¹, diluídos em isoparafina 17/21. Os ensaios foram realizados em triplicata, utilizando 30 mL de solução aquosa e 30 mL de solução orgânica em frascos vedados, sob agitação de 300 rpm por 30. Depois da agitação as fases foram separadas em papel de filtro 1PS, posteriormente a fase aquosa foi filtrada em membrana de éster celulose de 0,2 µm de tamanho de poro. Foram determinados os percentuais de extração dos ETR para cada sistema extratante, Equação 1. Além disso, foram realizadas as medidas pH dos refinados e foram determinados os coeficientes de distribuição (D) do Sm, Equação 2, e a partir desses construíram-se as curvas de LogD versus pH de equilíbrio, que serão necessárias para a modelagem do processo de extração.

$$\%E = \frac{[M]_{alimentação} - [M]_{refinado}}{[M]_{alimentação}} \times 100\% \quad (1)$$

$$D = \frac{[M]_{extraído}}{[M]_{refinado}} \quad (2)$$

Nas equações 1 e 2 $[M]_{alimentação}$ representa a concentração de um determinado ETR no licor de alimentação e $[M]_{refinado}$ e $[M]_{extraído}$ representam as concentrações de um determinado ETR no refinado e extraído para fase orgânica.

4. Resultados e Discussão

4.1. Separação do Cério

A composição do licor de ETR após a dissolução clorídrica seletiva dos ETR partindo de Hidróxido de ETR encontra-se na Tabela 2.

A partir desses resultados, pode-se verificar que o licor de ETR clorídrico obtido apresentou uma concentração de 0,86 g.L⁻¹ de CeO₂ o que representa uma eficiência de 98,9% de separação de Cério dos outros ETR. A amostra de hidróxido de terras-raras fornecida pela CBMM apresentava 47,78% de Cério em sua composição, foi realizada a separação deste através da dissolução clorídrica dos ETR trivalentes.

¹ Tais concentrações do solvente orgânico foram escolhidas baseadas no limite estequiométrico, excesso de 300% e 500%, respectivamente.

Tabela 2. Concentrações de ETR do licor clorídrico após separação de Cério.

Óxidos de ETR	La ₂ O ₃ +ETRP*	CeO ₂	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃
Concentração (g/L)	55,22	0,86	7,19	21,39	1,62

*ETRP Elementos terras – raras pesados

Como os íons de Cério encontravam-se na forma de Ce⁺⁴ (tetravalente), este permaneceu insolúvel à medida que os demais ETR foram solubilizados em meio clorídrico em pH > 2,8.

O licor de ETR sem cério foi usado nos ensaios de extração por solvente para estudar a separação de ETR pesados de leves, corte Sm/Nd.

4.2. SX no corte Nd/Sm

As Figuras 2, 3 e 4 mostram os valores de extração dos ETR em função do pH de equilíbrio obtidos quando se empregou como extratante P507 nas concentrações 2%, 6% e 10% (v/v).

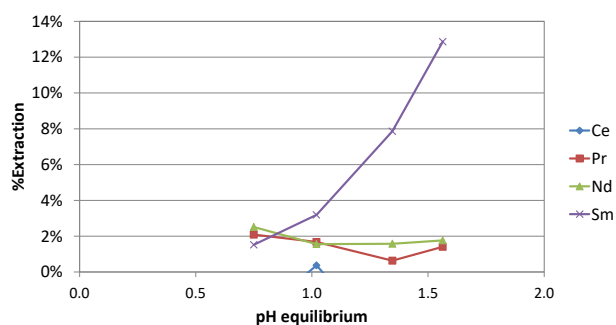


Figura 2. Extrações dos ETR em função do pH de equilíbrio e da concentração do extratante P507 2% (v/v).

Foi possível verificar que dos elementos mostrados o mais extraído foi o samário o que é de esperar por ser o mais pesado e o extratante usado tem maior preferência por ETR pesados do que por ETR leves.

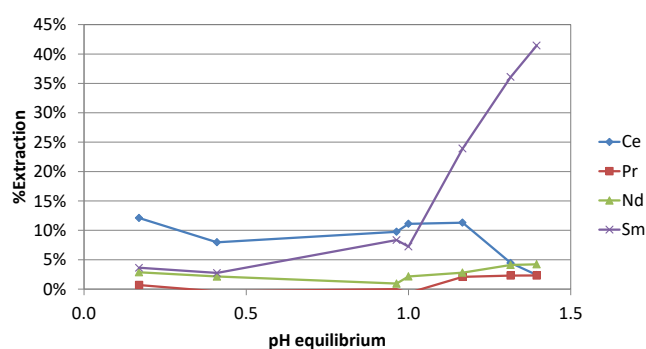


Figura 3. Extrações dos ETR em função do pH de equilíbrio e da concentração do extratante P507 6% (v/v).

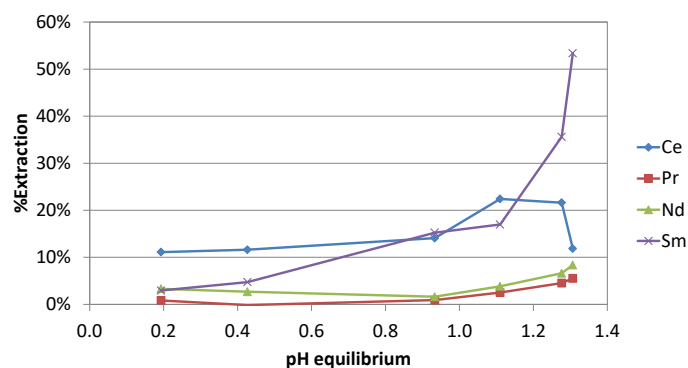


Figura 4. Extrações dos ETR em função do pH de equilíbrio e da concentração do extratante P507 10% (v/v).

Além disso, se observou que a extração dos ETR aumentou com o aumento do pH e da concentração do extratante e este comportamento é mais visível no caso do elemento samário, por exemplo, considerando o mesmo nível de pH (pH=1,3), as extrações de samário foram 7,9%; 36,1% e 58,8%; para as concentrações 2%, 6% e 10%, respectivamente.

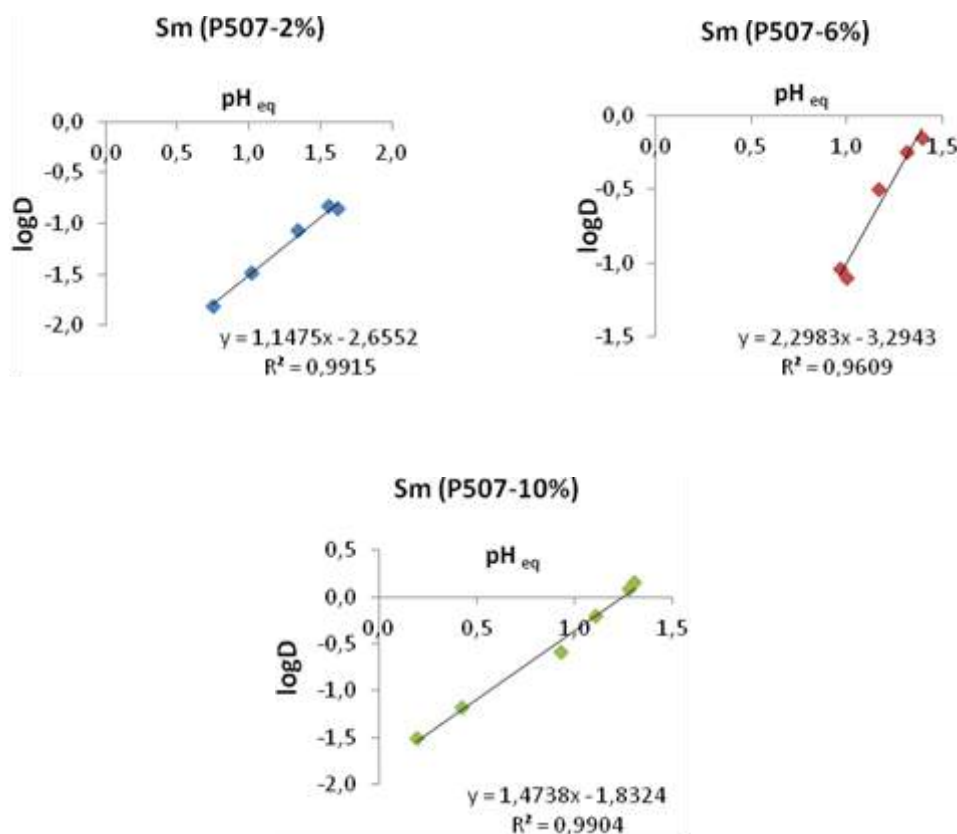


Figura 5. Curvas de LogD do Sm versus pH de equilíbrio obtido nas extrações com P507 nas concentrações 2%, 6% e 10% (v/v).

Os valores dos coeficientes de determinação (R^2) das retas de ajuste dos pontos experimentais próximos da unidade nas três concentrações do extratante indicam que o modelo proposto para relacionar o coeficiente de distribuição do Sm e o pH de equilíbrio é adequado para descrever esta relação (Figura 5).

Desta forma, essas curvas serão utilizadas na modelagem e simulação do processo de separação dos ETR pesados e leves por extração por solvente.

5. Conclusão

Neste trabalho foi iniciado o estudo do processo separação dos ETR usados na fabricação de ímãs permanentes. Na primeira etapa do trabalho se separou 98,9% do Cério a partir da lixiviação seletiva dos ETR com ácido clorídrico. Com o estudo do corte Nd/Sm foi possível verificar uma maior extração de Sm com o aumento da concentração de P507 e foi possível de se obterem as curvas de LogD em função do pH de equilíbrio da reação de extração. Esses resultados serão utilizados na modelagem e simulação que auxiliará na definição das melhores rotas para separar ETR usados na fabricação de ímãs em função dos custos de processo.

6. Agradecimento

Gostaria de agradecer ao CNPq pelo apoio financeiro, ao CETEM pelos recursos e materiais disponibilizados, ao supervisor Ysrael Marrero Vera pela dedicação e orientação a equipe de técnicos e bolsistas pela ajuda e contribuições realizadas ao trabalho.

7. Referências Bibliográficas

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**, CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1994.

BINNEMANS, K.; JONES, P.T.; BLANPAIN, B.; GERVEN, T.V.; YANG, Y.; WALTON, A.; BUCHERTF, M. **Recycling of rare earths: a critical review**. Journal of Cleaner Production, Prod. 51, 1-22, 2013.

DE MORAIS, C.A.; **Fracionamento de Terras Raras com obtenção de produtos de elevada pureza**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2002.

GUPTA, C.K.; KRISHNAMURTHY, N. **Extractive metallurgy of rare earths**. International Materials Reviews, v. 37 (5), p. 197-210, 1992.

NASCIMENTO M.; VERA, Y.; MANHAES, B.S.; GOMES, R.C. **Estudo da separação de terras raras usando sistemas extratantes organofosforados**. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis. Anais do XX COBEC, 2014.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Principles of Instrumental Analysis**, 5th ed., Saunders College Publishing: Philadelphia; 1998.

SOUSA FILHO, P.C.; SERRA, O.A. **Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas**. Química Nova, v.37, n.4, p. 753-760, 2014.

TAKEHARA L.; SILVEIRA F.V. **Avaliação do Potencial de Terras-Raras no Brasil**. In: Martins C., Lima P.C.R., Teixeira L.S., Teixeira M.P., Queiroz Filho A.P. **Minerais Estratégicos e Terras-Raras**. Centro de Documentação e Informação; Edições Câmara. Brasília, DF, Série estudos estratégicos, no 3, p. 202-219, 2014. VALERO, A.; CALVO, G.; ORTEGO, A. **Material bottlenecks in the future development of green technologies**. Renew. Sustain. Energy Rev., 93, 178-200, 2018.

Metodologias disponíveis para cálculo do traço das argamassas históricas

Available methodologies for calculating the trace of historical mortars

Rosana Elisa Coppedê Silva
Bolsista PCI, Eng^a. Geóloga, D.Sc.

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro
Supervisor, Eng^o. Químico, D.Sc.

Resumo

A caracterização de argamassas históricas é importante para auxiliar na escolha de materiais iguais ou substitutos com as mesmas características originais. Por tratar-se de uma mistura de agregados e aglutinantes, muito semelhante a uma rocha sedimentar, as transformações dos minerais ao longo do tempo auxiliam no entendimento das deformações estruturais da edificação. O local estudado é pitoresco, e localiza-se na Ilha da Boa Viagem, entrada da Baía de Guanabara, na cidade de Niterói. Os objetivos foram a caracterização das argamassas e identificação de outras técnicas que podem ser usadas para a determinação do traço. A equipe do CETEM coletou dez amostras, e o trabalho foi executado com a solicitação formal da empresa responsável pelo projeto de restauração. Os materiais foram submetidos aos ensaios de petrografia macroscópica, análise química por fluorescência de raios x, análise mineralógica por difração de raios x e determinação do traço. Na petrografia pode-se observar que as argamassas possuem agregados de areia grossa a média, e algumas possuem feldspatos (alterados ou não), mica, opacos. A análise química indica a presença majoritária de sílica e cálcio em todas as amostras. As argamassas podem ser divididas em 3 grupos: alto teor de sílica, alto teor de cálcio e teores similares de cálcio e sílica. Esses fatores refletem os resultados do traço, onde se observaram em alguns casos, altos teores de areia, altos teores de cal e em alguns casos, teores similares.

Palavras chave: restauração, argamassa histórica, traço.

Abstract

The characterization of historic mortars is important to assist in choosing the same or substitute materials with the same original characteristics. Because it is a mixture of aggregates and binders, very similar to a sedimentary rock, the transformations of minerals over time helps in understanding the structural deformations of the building. The study site is picturesque, and is located on Boa Viagem Island, at the entrance of Guanabara Bay, in the city of Niterói. The objectives were the characterization of mortars and the identification of other techniques that can be used to determine the trait. The CETEM team collected ten samples, and the work was performed at the formal request of the company responsible for the restoration project. The materials were submitted to macroscopic petrography, x-ray fluorescence chemical analysis, x-ray diffraction mineralogical analysis and trace determination. In petrography it can be observed that the mortars have aggregates of coarse to medium sand, and some have feldspars (altered or not), mica, opaque. Chemical analysis indicates the majority presence of

silica and calcium in all samples. Mortars can be divided into 3 groups: high silica content, high calcium content and similar calcium and silica content. These factors reflect the results of the trace, which were observed in some cases, high levels of sand, high levels of lime and in some cases similar levels.

Keywords: restoration, historical mortar, trace.

1. Introdução

A Ilha da Boa Viagem localiza-se na entrada da Baía de Guanabara, na cidade de Niterói. Durante o século XVII servia como ponto estratégico, que tinha a função de proteger o território da Coroa Portuguesa, com defesas da Baía, além de ser referência para embarcações. O seu sítio é um dos principais monumentos da história de Niterói, por suas edificações e caminhos escavados na pedra. Na ilha existem três edificações de maior relevância, sendo a Igreja, o Fortim, e a Escola de Aprendizes Marinheiros (1840 a 1846). As construções da ilha estão expostas às intempéries há quase 300 anos, cujo estado de degradação foi estudado (Figura 1).

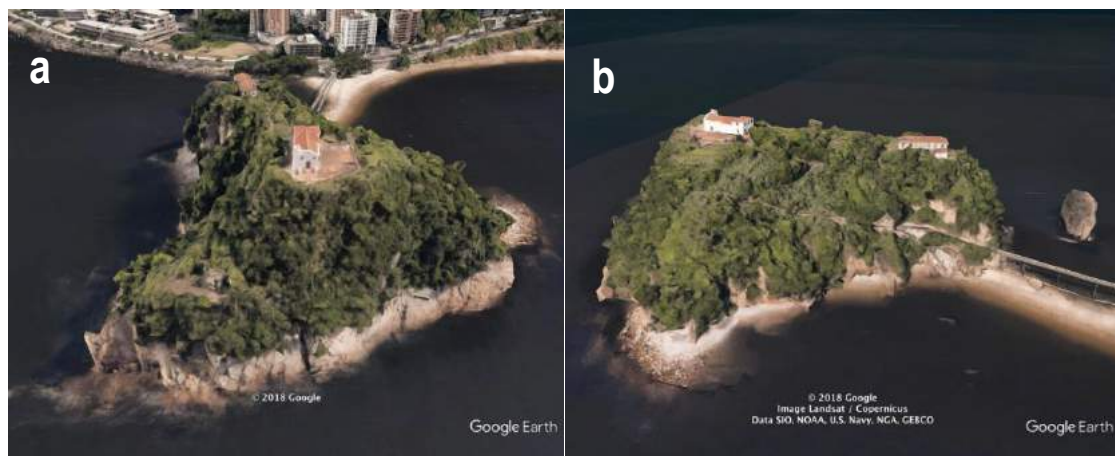


Figura 1. Localização dos imóveis em relação ao entorno. a) Vista frontal da ilha com igreja de Nossa Senhora da Boa Viagem acima e Fortim abaixo. b) Vista lateral com acesso, escadas, palácio e igreja.

Fonte: Google Earth, 2019.

2. Objetivo

O objetivo principal deste trabalho é realizar a caracterização tecnológica das argamassas encontradas nas edificações (fortim, castelo e igreja) localizadas na Ilha da Boa Viagem, na cidade de Niterói – RJ.

Os objetivos secundários serão indicar outras metodologias que podem ser aplicadas na caracterização das argamassas, usando os dados da Ilha da Boa Viagem, e comparando-os com as metodologias tradicionais.

3. Material e Métodos

3.1. Amostragem e preparação

Foram coletadas dez diferentes argamassas de partes externas e internas das edificações nos pontos de A à J.

Em alguns casos, as argamassas apresentavam duas camadas, reboco e emboço, que foram separados manualmente e avaliados separadamente, conforme a listagem a seguir.

- a) Adorno externo da porta do auditório do palácio. A1) Reboco. A2) Emboço.
- b) Porta de entrada do auditório do palácio. B1) Reboco. B2) Emboço.
- c) Escada externa do palácio (lado leste). C1) Reboco. C2) Emboço
- d) Quarto do segundo pavimento vista NW do palácio. D1) Reboco. D2) Emboço.
- e) Frente norte primeiro pavimento do palácio. E1) Reboco. E2) Emboço.
- f) Porta lateral oeste da igreja (quina abaixo da torre do sino no térreo).
- g) Viga do segundo pavimento dos fundos da igreja.
- h) Parte interna da torre do sino da igreja.
- i) Parte externa da torre do sino da igreja. I1) Reboco. I2) Emboço.
- j) Argamassa do fortim. J1) Reboco. J2) Emboço.

3.2. Determinação da mineralogia e tamanho de partículas

A avaliação das fases minerais e o tamanho dos grãos das argamassas foi feita com lupa binocular.

3.3. Caracterização química por fluorescência de raios-X

A Fluorescência de Raios-X foi realizada por espectrômetro por dispersão por comprimento de onda (WD-XRF, abreviação de Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence), baseado na lei de Bragg, o qual necessita de um movimento sincronizado e preciso entre o cristal difrator e o detector. Essa análise foi feita no laboratório de Análises Químicas e Mineralógicas do CETEM.

3.4. Caracterização mineralógica por difração de raios-X

Para a caracterização mineralógica as amostras foram pulverizadas abaixo de 0,105 mm, e analisadas por meio do equipamento da marca Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co K (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 por passo com tempo de contagem de 1s por passo e coletados de 5° a 80° 2θ. As interpretações qualitativas das fases minerais presentes nas amostras foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 em software BrukerDiffracPlus e foram reportadas em formato de difratogramas.

3.5. Determinação do traço

Para determinação do traço, um fragmento da amostra foi encapsulado em resina epoxídica, formando-se uma pastilha que foi avaliada por meio de microscopia eletrônica de varredura associada com energia de dispersão – MEV/EDS com verificação quantitativa e mapeamento do silício presente exclusivamente na areia, do silício exclusivo do cimento, além da presença de cálcio associado à cal, permitindo-se assim a determinação do traço.

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização química por fluorescência de raios-X

A Tabela 1 apresenta os resultados da análise química realizada com as amostras em estudo. Verifica-se que o teor de sílica (SiO_2), em boa parte das amostras, sendo superior a 50% nas amostras A1, B1, C1, C2, E1, F, G, H, I2, J1, J2, L e M, indicando alto teor de areia e/ou cimento nessas amostras se comparado ao teor de cal. O alto teor de alumina (Al_2O_3), chegando a 20% em algumas amostras, indica a presença de argilominerais utilizados na argamassa, possivelmente relacionado com barro ou até mesmo presente no cimento. Em alguns casos, observa-se alto percentual de CaO e, conseqüentemente, aumento no valor de perda por calcinação (PPC), este último relacionado com a presença de carbonatos associados ao cálcio. Tanto o CaO quanto o PPC estão relacionados com a presença de cal presente na amostra. Pode-se verificar que as amostras A2, D1, E2 e I1, apresentam os mais altos teores de CaO e PPC, chegando-se em média a representar 50%, em massa, nessas argamassas, com exceção da amostra D1, que apresenta 36% de CaO e 35% de PPC, indicando que está argamassa PE praticamente constituída de cal (70%, em massa).

Os teores de ferro variam de 1 a 3%, podendo fazer parte da própria composição da areia ou barro ou até mesmo por estarem próximas às áreas de ferragens como vergalhões.

Os teores de enxofre (SO_3) estão relacionados com a poluição emanada pelos veículos e, na maior parte das amostras são baixos, chegando-se a valores máximos de 2,5%, indicando que as edificações não sofrem com tanta intensidade desse tipo de poluição, uma vez que não há circulação de veículos na ilha. No entanto, valores entre 4,5 e 7,5% foram observados na região do sino da igreja, local de maior concentração desse poluente, evidenciado pela presença de crostas negras na região do sino, indicando a ação do enxofre sob o magnésio, que também apresenta os maiores teores nessas amostras, formando sulfato de magnésio, que é o mineral gipsita, observado na avaliação mineralógica.

Tabela 1. Resultados (%) das análises químicas das argamassas.

	A1	A2	B1	B2	C1	C2	D1	D2	E1	E2	F	H	I2	J1	J2
SiO_2	50,1	38,6	58,2	35,2	50,4	54,1	12,7	36,8	51,6	36,7	58,3	53,0	56,0	56,5	56,0
CaO	16,2	26,9	5,4	14,2	22,2	13,4	36,1	13,3	9,7	29,7	16,8	13,8	21,2	10,5	16,6
Fe_2O_3	2,9	0,85	2,6	3,5	1,2	1,9	0,89	2,9	3,2	1,3	1,4	1,1	1,0	1,9	1,4
K_2O	2,6	1,4	2,6	1,8	2,4	3,4	0,78	2,7	2,6	2,2	0,33	0,39	0,27	2,9	1,9
MgO	1,2	2,2	0,37	0,63	0,66	0,53	8,2	0,81	0,59	1,1	3,9	2,4	1,8	0,45	0,36
Na_2O	1,7	0,63	0,41	0,59	0,35	0,49	0,41	0,41	0,70	0,48	0,22	0,39	0,15	0,26	0,36
P_2O_5	0,17	0,10	<0,1	ND	<0,1	ND	<0,1	0,10	ND	0,10	ND	0,1	0,14	ND	0,11
Al_2O_3	12,4	4,8	20,4	20,2	8,1	14,0	3,4	19,8	18,7	7,1	5,2	7,5	3,0	15,0	9,0
Cl	ND	ND	<0,1	0,38	<0,1	<0,1	0,11	<0,1	<0,1	ND	0,11	0,19	ND	<0,1	ND
SO_3	0,62	2,0	0,17	1,7	0,28	0,26	2,4	1,7	0,41	0,22	2,5	7,4	2,1	0,26	0,20
TiO_2	0,33	1,0	0,34	0,32	0,18	0,19	0,72	0,34	0,34	0,76	0,21	0,22	0,12	0,23	0,19
*PPC	11,8	20,7	9,5	21,4	14,3	11,8	34,4	21,1	12,1	20,3	10,8	13,5	14,1	12,0	13,9

A Tabela 2 apresenta o traço das argamassas utilizando o cimento como base. Observando-se os teores de SiO₂, componente da areia e o CaO, componente da cal, obtidos na análise química, pode-se fazer uma relação para determinação do traço das argamassas. Na maior parte dos casos o teor de areia é bem maior e por isso o traço apresenta uma variação entre 3 e 5, em relação à cal.

Há, no entanto, amostras constituídas essencialmente de areia, com quantidades insignificantes de CaO, indicando a possibilidade de não haver cal nesses traços, sendo talvez natas de cimento com areia, como as amostras B1, G e M.

A amostra D1 apresenta um teor superior de CaO em relação ao SiO₂, indicando se tratara basicamente de cal. As amostras A2, E2 e I1 apresentam altos teores de CaO que se equiparam ao teor de SiO₂, configurando traços com relação 1:1, em termos de areia e cal.

4.2. Avaliações macroscópica e microscópica, caracterização mineralógica por difração de raios-X e traço calculado pela análise química

A Tabela 2 apresenta os aspectos macro e microscópicos das amostras, além de observações gerais e relacionadas ao tamanho das partículas, com base na classificação granulométrica de acordo com a norma ABNT NBR 6502/1995: areia grossa: 2,0 e 0,6 mm, areia média: 0,6 e 0,2 mm, areia fina: 0,2 e 0,06 mm, silte: 0,06 a 0,002 mm e argila: ≤ 0,002 mm.

Na caracterização mineralógica por difração de raios-x das amostras em questão foram observados picos de quartzo (relacionado com areia/cimento) em todas as amostras, com maior intensidade nas amostras A1, B1, C1, C2, E1, F, G, H, I2, J1 e J2. Observam-se picos de calcita (relacionado com a cal) na maior parte das amostras, porém as amostras A2, D1, E2 e I1 apresentam-no com maior intensidade. Há picos de caolinita, muscovita, microclina e albita, relacionado com a presença de argila em boa parte das amostras e observam-se picos de gipsita, (trata-se da presença de gesso, que pode ter sido colocado em algum reparo ou ser uma alteração causada pela poluição de enxofre sobre o magnésio) nas amostras B2, D1, D2, F, G, H e I2.

Para o cálculo do traço por outros métodos as principais argamassas foram encapsuladas em resina epoxídica, formando-se uma pastilha para avaliação por meio de microscopia eletrônica de varredura associada com energia de dispersão – MEV/EDS com verificação quantitativa e mapeamento da sílica presente exclusivamente na areia e no cimento, permitindo-se assim a determinação do traço. Entretanto, a técnica das argamassas encapsuladas apresentou alguns problemas, e não pode ser feita dentro do prazo esperado.

Optou-se então pelo programa Rhinocerus, um software para designers de joias, com interface amigável, que se adaptou perfeitamente ao tipo de trabalho, uma vez que trabalha com centímetros e milímetros, conforme a ordem de grandeza das pastilhas (2 cm).

De posse das capsulas, foram feitas imagens na lupa binocular (Figura 2), que depois de montadas em um mosaico forneceram uma imagem completa, com agregados e matriz.

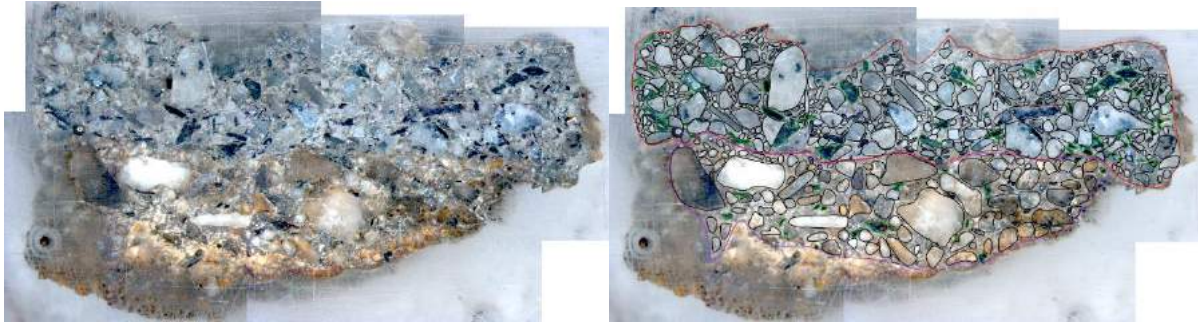


Figura 2. Exemplo de uma pastilha com reboco e emboço, para cálculo das áreas.

O programa permite que se coloque a imagem por baixo de uma grade pré-definida em milímetros, e que se desenhe rapidamente os grãos do agregado. Depois o programa permite que se selecione apenas os desenhos, e calcule a área somando-os. Uma nova camada com a área da argamassa na pastilha foi calculada a parte, assim como buracos e bolhas.

Tabela 2. Caracterização mineralógica e cálculo do traço das argamassas.

Amostra	Granulometria	Caracterização Mineralógica por Difração de Raios-X	Traço calculado pela análise química			Relação (areia:cal)	Traço a partir do programa Rhinocerus Agregado/Aglomerante
			SiO ₂	CaO	SiO ₂ /CaO		
A1	A granulometria é classificada como areia muito grossa a grossa. A composição do agregado é de grãos de quartzo, granada, feldspato e biotita.	Quartzo, calcita, microclina, albita, mica, caulinita	50,1	16,2	3,1	3:1	1,5:1
A2	A granulometria do emboço é fina, por isso, classificada como silte/argila.	Quartzo, calcita, microclina, albita, mica, caulinita	38,6	26,9	1,4	1,5:1	2:1
B1	Areia média a grossa, composta por quartzo e feldspato.	Quartzo, calcita, microclina, mica, caulinita, albita	58,2	5,4	10,7	10:1	
B2	Areia grossa a muito grossa, composta por quartzo e feldspato.	Quartzo, calcita, microclina, albita, mica, caulinita, gipso	35,2	14,2	2,5	2,5:1	2:1
C1	Areia	Quartzo, calcita, microclina, mica, caulinita	50,4	22,2	2,3	2:1	
C2	Areia grossa, composta por quartzo e feldspato, caolinizado ou não.	Quartzo, calcita, microclina, albita, mica, caulinita	54,1	13,4	4,1	4:1	1:1
D1	Areia média à grossa, composta por quartzo e feldspato.	Quartzo, calcita, microclina, mica, caulinita, gipso, chalozita e albita	12,7	36,1	0,35	1:3	1:1
D2	Areia grossa, composta por cristais de quartzo, feldspato (alguns completamente caolinizados) e mica.	Quartzo, calcita, microclina, mica, caulinita, gipso	36,8	13,3	2,77	3:1	
E1	Areia média, composta por quartzo e feldspato caolinizados.	Quartzo, calcita, microclina, mica, caulinita, albita	51,6	9,7	5,3	5:1	1:1
E2	Areia grossa, composta por quartzo e feldspato caolinizados.	Quartzo, calcita, microclina, albita, mica, caulinita	36,7	29,7	1,23	1:1	1:1
F	Areia grossa, composta por grãos de quartzo mais arredondados que as demais.	Quartzo, calcita, microclina, mica, gipso	58,3	16,8	3,47	3:1	1:1,5
G	Argamassa diferente das demais, alaranjada, composta por areia grossa, média e fina misturadas, compostas por quartzo, feldspato, pedaços de cerâmica vermelha e madeira.	Quartzo, calcita, microclina, albita, mica, caulinita, gipso	54,8	7,9	6,93	7:1	
H	Areia grossa, composta por grãos de quartzo arredondados e ovais perfeitos, e feldspato caolinizado de até 6 mm.	Quartzo, calcita, microclina, caulinita, gipso	53	13,8	3,84	4:1	1:1,5
I1	Areia grossa, composta por grãos de quartzo.	Quartzo e calcita	37,5	29,4	1,27	1:1	
I2	Areia de granulometria grossa, composta por quartzo.	Quartzo, calcita, microclina, gipso, albita	56	21,2	2,64	3:1	1:1,5
J1	Areia média a grossa, composta por cristais de quartzo, feldspato caolinizado, mica.	Quartzo, calcita, microclina, mica, caulinita, albita	56,5	10,5	5,38	5:1	1:2
J2	Areia grossa, composta por cristais de quartzo, feldspato caolinizado, mica.	Quartzo, calcita, microclina, mica, caulinita	56	16,6	3,37	3:1	1:1

De posse de todos os resultados, obtivemos a área do agregado e a área da matriz, possibilitando fazer o cálculo da relação agregado: ligante. Associando esse resultado a difração e fluorescência de raios x, obtivemos uma margem segura para o traço.

5. Conclusão

Pode-se concluir que as argamassas A1, B1, C1, C2, E1, F, G, H, I1, J1 e J2 apresentam teores de SiO₂ superiores a 50%, indicando maior teor de areia/cimento nessas argamassas. Tais fatos foram corroborados com a presença de picos de quartzo (referente a areia) e picos de caolinita, albita e muscovita (referente a argila/cimento).

Em todas as argamassas observam-se picos de calcita, referente a presença de cal, porém, as amostras A2, D1, E2 e I1 apresentam teores de CaO e perda por calcinação (relacionado com os carbonatos), altos, ultrapassando 50%, em massa.

6. Agradecimento

Ao CETEM pela infraestrutura, ao CNPq pelo apoio financeiro. Agradecimento especial ao supervisor Roberto Carlos da Conceição Ribeiro, Nuria Fernandez Castro e Michelle Teixeira C.C. dos Santos.

7. Referências Bibliográficas

BOTAS, J.L. M. Determinação do teor de ligante em argamassas antigas por diversas técnicas. Páginas. Dissertação de Mestrado. Disponível em: <<http://repositorio.ul.pt/handle/10451/1297>>. Universidade de Lisboa. Lisboa, Portugal. 2008. Acesso em: 12 de abril de 2019.

GENESTAR, C.; PONS, C., MÁZ, A. Analytical characterisation of ancient mortars from the archaeological Roman city of Pollentia (Balearic Islands, Spain), *Analytica Chimica Acta*, Volume 557, Issues 1–2, 31 January 2006, Pages 373-379, <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267005017927>>. Acesso em: 30 de março de 2019.

GOOGLE. Google Earth. 2019. < <https://maps.google.com>>. Acesso em: 01 de abril de 2019.

MOROPOULOU, A., BAKOLAS, A., BISBIKOU, K. Investigation of the technology of historic mortars, *Journal of Cultural Heritage*, v 1, Issue 1, January 2000, Pages 45-58, Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1296207499001181>>. Acesso em: 14 de abril de 2019.

NASCIMENTO C.B. DO; OLIVEIRA, M.C.B. DE; QUARCIONI, V.A.; KATINSKY, J.R.; SILVA, H.A.A., 2009. **Método de Caracterização de Argamassas Históricas: Proposição e Estudos de Caso**. 1er. Congreso Iberoamericano y VIII Jornada “Técnicas de Restauración y Conservación del Patrimonio” 10 y 11 de Septiembre de 2009 – La Plata, Buenos Aires, Argentina.

Avaliação da toxicidade de elementos terras raras para diferentes bioindicadores

Toxicity evaluation of rare earth elements for different bioindicators

Tamine Martins Roldao
Bolsista PCI, Bióloga, M.Sc.

Silvia Gonçalves Egler
Supervisora, Bióloga, M.Sc.

Resumo

O interesse pelos Elementos Terras Raras (ETR) vem crescendo nos últimos anos devido à variedade de suas aplicações, particularmente, em altas tecnologias. O aumento na utilização destes elementos faz crescer a probabilidade de exposição e contaminação ambiental e assim, tornando crucial a avaliação ecotoxicológica dos ETR. O presente estudo visa avaliar o efeito de três ETR, individualmente e em mistura, sobre o brotamento e sobrevivência de organismos terrestres pertencentes a dois níveis tróficos. Foram avaliados os efeitos tóxicos, letais e de crescimento, de três soluções sintéticas dos ETR samário, lantânio e neodímio, sobre bioindicadores terrestres. Representando os produtores na cadeia trófica foi avaliada a espécie de planta *Lactuca sativa* e representando os detritívoros, foram avaliadas as oligoquetas *Eisenia andrei*. Lantânio foi mais tóxico que samário para ambas as espécies e neodímio foi mais tóxico que lantânio para *L. sativa*. Foi observado uma redução da biomassa e um aumento da porcentagem de inibição de germinação (%IG), ambos com o aumento da concentração dos ETR. A %IG também indicou amostras fortemente tóxicas nos ensaios com *L. sativa* e a exposição às amostras de ETR causou efeito inibidor no desenvolvimento de suas raízes. Nos ensaios com misturas de samário com lantânio e com neodímio foram observados efeitos antagônicos, enquanto nos ensaios de neodímio com lantânio os efeitos observados foram sinérgicos e menos tóxicos que as misturas anteriores. Novos ensaios ainda serão realizados para avaliar o efeito individual de lantânio e em misturas com samário e neodímio para as diferentes espécies estudadas.

Palavras chave: elementos terras raras, toxicidade, bioindicadores.

Abstract

The interest in Rare Earth Elements (REE) has been growing in recent years, due to the variety of their applications, particularly in high technologies. The growth of these elements use increases the probability of environmental exposure and contamination. In this context, REE ecotoxicological evaluation is crucial. The present study aims to evaluate the effect of three REE, individually and in mixture, on the growth and survival of terrestrial organisms belonging to two trophic levels. The acute and germination toxic effects of samarium, lanthanum and neodymium, were analyzed over terrestrial bioindicators. The plant *Lactuca sativa* was used to represent the producers of food chain and the earthworm *Eisenia andrei* represented the detritivorous.

Lanthanum was more toxic than samarium to both organisms and the toxicity of neodymium was higher than lanthanum to *L. sativa*. A reduction in the biomass was observed, as well as a growth in the germination inhibition percentage (GI%), both with increasing REE concentration. GI% indicates strongly toxic REE samples in *L. sativa* assays and the exposure to REE had a negative effect in its roots development. The results of samarium and lanthanum mixture as well as neodymium assays were antagonistic, while in the neodymium and lanthanum mixture assay the effect was synergic and less toxic than the mixtures previously cited. New assays will be develop to better understand the effect of REE in terrestrial organisms.

Key words: rare earth elements, toxicity, bioindicators

1. Introdução

Os elementos terras raras (ETR) compreendem os elementos da tabela periódica do grupo IIIB, composto por 17 elementos químicos, sendo 15 destes lantanídeos (do lantânio ao lutécio) além do escândio e ítrio (BARRY; MEEHAN, 2000). Os elementos terras raras ocorrem naturalmente em diversos países, sendo a China o maior detentor e líder mundial na produção de óxidos de ETR, assim como o maior consumidor. O crescente interesse nestes elementos deve-se, principalmente, às propriedades espectroscópicas e magnéticas consideradas ímpares (MARTINS; ISOLANI, 2005), o que permite uma variedade de aplicações, especialmente em altas tecnologias cuja demanda vem sendo cada vez maior.

A poluição por ETR advém da mineração, processamento, descarte inapropriados no ambiente de materiais que contenham estes elementos e uso na agricultura, em fertilizantes. Junto com uma baixa reciclagem, pode acarretar em seu acúmulo ambiental (CARPENTER et al., 2015), levando ao aumento de efeitos tóxicos nas áreas expostas e tornando indispensável o acompanhamento da toxicidade destes elementos através do biomonitoramento e da avaliação ecotoxicológica dos ETR. No entanto, muito pouco se conhece a respeito dos potenciais impactos ambientais e toxicológicos dos ETR (BARRY; MEEHAN, 2000).

É fato conhecido que os ETR tem potencial de acumulação no solo, nos ecossistemas hídricos, em organismos vivos e de ocupar sítios de ligações de cálcio. Os ETR possuem ainda potencial para reagir com outros elementos, influenciar processos biológicos e interagir em diferentes funções celulares. Podem substituir elementos essenciais ao organismo, causando assim efeitos no metabolismo e em reações celulares, possivelmente tóxicos, porém os mecanismos de interação com o meio ambiente e com organismos vivos, ainda não estão totalmente esclarecidos (GONZÁLEZ et al., 2015).

Alguns estudos demonstraram que os ETR causam efeitos *positivos no crescimento de vegetais cultivados, principalmente aqueles que passam por estresse hídrico* (HAO et al., 1997) e por esses motivos, os ETR vêm sendo utilizados na agricultura, como parte da mistura de fertilizantes (entre eles o lantânio) e pecuária, como fonte de alimento, com o intuito de melhorar a produção e as características dos produtos cultivados (BARRY; MEEHAN, 2000). Porém, entre os efeitos da exposição de vegetais a altas concentrações de ETR podemos

citar: a redução do crescimento, influência sobre a função radicular, absorção nutricional, redução da germinação de sementes (parâmetro a ser avaliado no presente estudo) e danos aos cloroplastos (CARPENTER et al., 2015).

Embora hajam poucos casos registrados de contaminação por lantanídeos, a exposição ambiental e humana vem aumentando (PAGANO et al., 2015) e há registros de bioacumulação de ETR em solos, vegetais e em cabelo humano na China (HERRMANN et al., 2016).

A Ecotoxicologia é a parte da toxicologia ambiental voltada para a avaliação dos efeitos causados por contaminantes na biota de ecossistemas, considerando a influência de fatores de origem natural e antrópicos (COSTA et al., 2008). O objetivo final deste tipo de estudo é avaliar o efeito de contaminantes sobre os organismos vivos, possibilitando assim, a avaliação de risco, a criação de valores orientadores para disposição ambiental e uma orientação para a tomada de decisões em prol de preservar o meio ambiente (COSTA et al., 2008). Estes estudos são realizados através da aplicação de bioensaios de toxicidade, em condições controladas. A importância destes ensaios advém da impossibilidade de análises físico-químicas em responder qual substância, ou misturas, está causando o efeito tóxico e a forma que essa amostra age na biota exposta, sendo ambas as ferramentas complementares na avaliação ambiental (COSTA et al., 2008).

2. Objetivo

Avaliar o efeito de lantânio, samário e neodímio, elementos terras raras, individualmente e em mistura nas proporções 1:1, 1:2 e 2:1, sobre a sobrevivência e crescimento de organismos terrestres bioindicadores de ecotoxicidade.

3. Material e Métodos

Os ensaios de ecotoxicidade foram realizados com soluções de lantânio (III – La³⁺), samário (III – Sm³⁺) e neodímio (III – Nd³⁺) individualmente e em misturas nas proporções 1:1, 1:2 e 2:1. Os organismos testes utilizados neste estudo foram: *Eisenia andrei*, ensaio agudo, um anelídeo pertencente à macrofauna de solos conhecido como minhoca vermelha da Califórnia, e sementes de *Lactuca sativa*, ensaio de brotamento, uma espécie de alface amplamente consumida, ambos bioindicadores padronizados e utilizados em larga escala por pesquisadores da área.

Os resultados foram expressos em CE(I)50, (concentração efetiva mediana inicial que causou toxicidade em 50% dos organismos testados). No modelo de Unidade Tóxica de misturas a Unidade Tóxica foi calculada por
$$UT_m = \frac{\text{Concentração do Elemento na CE50 da Mistura}}{\text{CE50 Individual do Elemento}}$$
 que avalia as interações entre os ETR e seus efeitos. Quando a soma dos constituintes da mistura é igual a 1 o efeito é aditivo ($UT_m = 1$); se a soma é maior que 1 o efeito é sinérgico ($UT_m > 1$) e se a soma é menor que 1 o efeito é antagônico ($UT_m < 1$) (PANOUILLÈRES et al., 2007). As análises estatísticas foram realizadas nos programas Excel 2010 e *Trimmed Spearman-Kärber*.

O cultivo de *E.andrei* foi realizado em esterco bovino curado, trocado mensalmente, com temperatura de 20 ± 2 °C, e fotoperíodo de 16 h luz e 8 h escuro. Os ensaios agudos com *E. andrei*, seguiram a norma ASTM 1676/2004. As amostras foram preparadas com solo artificial tropical - SAT (ASTM, 2004), impregnadas com soluções dos ETR em estudo, em cinco diferentes concentrações, mais o controle apenas com SAT, em triplicata e distribuídas em recipientes-teste de 600 mL, devidamente identificados e contendo 200 g de amostra/réplica (ASTM, 2004). Dez minhocas adultas pesando entre 300 e 600 mg, e cliteladas (estrutura reprodutora desenvolvida), foram dispostas na superfície da amostra. Após a disposição das minhocas, os béqueres foram fechados com filme plástico perfurado para permitir a ventilação. Em seguida cada réplica foi pesada, possibilitando a reposição de água, por comparação com o peso inicial. Os ensaios tiveram duração de 14 dias, nas mesmas condições de cultivo, mas sem alimentação e os parâmetros avaliados foram: mortalidade e efeitos sub-letais (peso). Ao fim dos ensaios as minhocas sobreviventes foram contadas, lavadas, secas e pesadas. Os ensaios foram considerados válidos, quando a mortalidade no controle foi $\leq 10\%$ dos organismos expostos. A concentração efetiva mediana (CE50), baseada na mortalidade dos organismos, foi calculada através do programa *Trimmed Spearman-Kärber*.

Os ensaios de brotamento com alface da espécie *Lactuca sativa L.* seguiram a norma da ISO 17126 (2005). O meio de cultivo utilizado como controle e nas diluições da amostra foi areia de quartzo. Para a preparação das amostras-testes, pratos de 15 cm de diâmetro, foram cobertos com o meio de crescimento (100 gramas de areia de 0,4 e 0,8 mm), sobre os quais 40 sementes foram depositadas e cobertas com 90 g de meio de cobertura (areia de 0,8 a 1,4 mm). Em seguida, as amostras foram umedecidas até aproximadamente 85% da CMRA, com soluções de cinco concentrações dos ETR em estudo, com pH previamente medidos, os controles receberam apenas água deionizada. Após isso, as réplicas foram dispostas em sacos plásticos repletos de ar ambiente, e colocadas aleatoriamente em câmara de B.O.D., onde permaneceram em temperatura de 20 ± 2 °C e no escuro por 48h. As seguintes 120 h do ensaio foram submetidas a um fotoperíodo foi de 16 h de luz e 8 h de escuro. Diariamente o ar dos sacos foi renovado e a disposição das réplicas mudada aleatoriamente. Os ensaios foram realizados em triplicata. Ao final, as sementes brotadas foram contadas, pesadas e foi calculada a média \pm desvio padrão por diluição. Com os resultados obtidos, a CE50 foi calculada com o programa *Trimmed Spearman-Kärber*. A diferença significativa entre os valores foi avaliada através da sobreposição ou não dos Intervalos de Confiança de 95%. Se os limites de confiança EC50 se sobrepuerem, a comparação foi realizada usando o erro padrão das diferenças médias (USEPA, 1985). Para que o ensaio fosse considerado válido, 80% das sementes do controle deveriam ter germinado.

A porcentagem de inibição de germinação (%IG) foi calculada segundo a equação: $\% IG = \frac{GC-GA}{GC} \times 100$ onde:

GC - número de sementes germinadas no controle e **GA** - número de sementes germinadas na amostra. Valores de %IG menor que 10% indicam não toxicidade, valores entre 10 e 25 % indicativo de toxicidade moderada e acima de 25% indicativo de amostra fortemente tóxica (CHAMORRO et al., 2018). As soluções-teste nas misturas foram realizadas nas proporções de 1:1, 1:2 e 2:1 de samário, lantânio e neodímio. Os resultados foram expressos em UT_m .

4. Resultados e Discussão

O pH das amostras medido em água, segundo EMBRAPA (1997) esteve entre 5,5 a 6,5, e a umidade na faixa de 40 a 60% da Capacidade Máxima de Retenção de Água (CMRA) (ISO, 2005). Os resultados obtidos nos ensaios de toxicidade com *E. andrei*, demonstraram que o oligoqueta foi mais sensível a lantânio (CE50 1773,43 mg/kg e I.C.95% 1726,37 – 1821,77) do que a samário (CE50 2003,80 mg/kg e I.C.95% 1985,37 – 2022,41). Um estudo com *Lumbriculus variegatus* apresentou uma CL50 de 18,8 mg/L para lantânio (HERRMANN et al., 2016), demonstrando que espécies terrestres são mais resistentes a toxicidade de ETR.

Os ensaios com *L. sativa* (Tabela 1) demonstraram que lantânio possui toxicidade similar a samário e neodímio e que neodímio é mais tóxico que samário. Com o aumento das concentrações, a biomassa dos brotos diminuiu e a porcentagem de inibição de germinação aumentou (Figura 1). Esse fenômeno ocorre em concentrações inferiores às encontradas na CE50, indicando efeitos subletais significativos para os organismos estudados. Este resultado sugere que exposições a concentrações inferiores, tem potencial para afetar as populações de vegetais. Estas suposições podem ser embasadas pelos dados apresentados na tabela 1(B) onde, na maioria dos casos, concentrações inferiores a 100 mg/kg foram capazes de causar um efeito negativo de 50% na biomassa dos brotos resultantes dos ensaios. Estes resultados divergem de Carpenter, e colaboradores (2015) que não encontraram efeito na porcentagem e tempo de germinação de diferentes vegetais expostos a ETR.

Tabela 1. (A) Resultados de Brotamento em CEI50, sete dias, Intervalo de Confiança (Inferior e Superior) e Unidade Tóxica (UT) dos ensaios de ecotoxicidade com soluções sintéticas de Samário, Lantânio e Neodímio individualmente e em mistura de diferentes proporções. (B) Resultados de biomassa em CE50, sete dias, Intervalo de Confiança (Inferior e Superior) dos ensaios de ecotoxicidade com soluções sintéticas de Samário, Lantânio e Neodímio individualmente e em mistura de diferentes proporções. Letras iguais = diferença não significativa.

Elemento / Mistura	(A) Brotamento			Unidade Tóxica	Efeito
	CE ₅₀ (mg/kg)	I. C. I. (95%)	I. C. S. (95%)		
Samário	917,35 ^a	848,63	991,63		
Lantânio	832,65 ^{ab}	747,33	927,70		
Neodímio	753,02 ^b	678,24	836,05		
Sm + La (1:1)	585,30 ^c	551,99	620,62	0,67	Antagônico
Sm + La (1:2)	680,39 ^d	622,99	743,08	0,79	Antagônico
Sm + La (2:1)	766,18 ^{de}	683,73	858,56	0,86	Antagônico
Sm + Nd (1:1)	637,30 ^{cdfg}	585,16	694,08	0,77	Antagônico
Sm + Nd (1:2)	757,99 ^{deg}	692,51	829,65	0,95	Antagônico
Sm + Nd (2:1)	663,94 ^{defg}	599,10	735,80	0,78	Antagônico
Nd + La (1:1)	849,77 ^{egh}	766,28	942,35	1,07	Sinérgico
Nd + La (1:2)	838,66 ^{eghi}	770,41	912,96	1,04	Sinérgico
Nd + La (2:1)	904,73 ^{ehi}	795,87	1028,49	1,16	Sinérgico

Em termos qualitativos, foi observada uma diferença no tamanho e formato das raízes dos brotos germinados a partir da primeira concentração teste, tendo o controle (Figura 2A) raízes mais longas, enquanto nas concentrações teste (Figura 2B), as raízes eram muito reduzidas, corroborando com outro estudo que citou a redução do crescimento, influência na função radicular e absorção nutricional, redução da germinação de sementes e danos aos cloroplastos (CARPENTER et al., 2015) em vegetais expostos a altas concentrações de ETR.

Nas misturas Sm + La na proporção 1:1 é diferente e mais tóxica das duas outras, que são similares entre si, e similar a mistura Sm + Nd 1:1. Nas misturas Sm + Nd e Nd + La as três proporções são similares entre si. As interações foram antagônicas nas diferentes proporções das misturas Sm + La e Sm + Nd. Apenas nas três proporções da mistura Nd + La a interação foi sinérgica. O fato de o efeito sinérgico ter ocorrido apenas nas misturas de neodímio com lantânio, sugere que samário teria influência sobre o antagonismo das misturas no qual ocorre. Os resultados de unidades tóxicas destas misturas discordam de Tai e colaboradores (2010), que sugerem efeito aditivo em misturas de lantanídeos em mesma proporção.

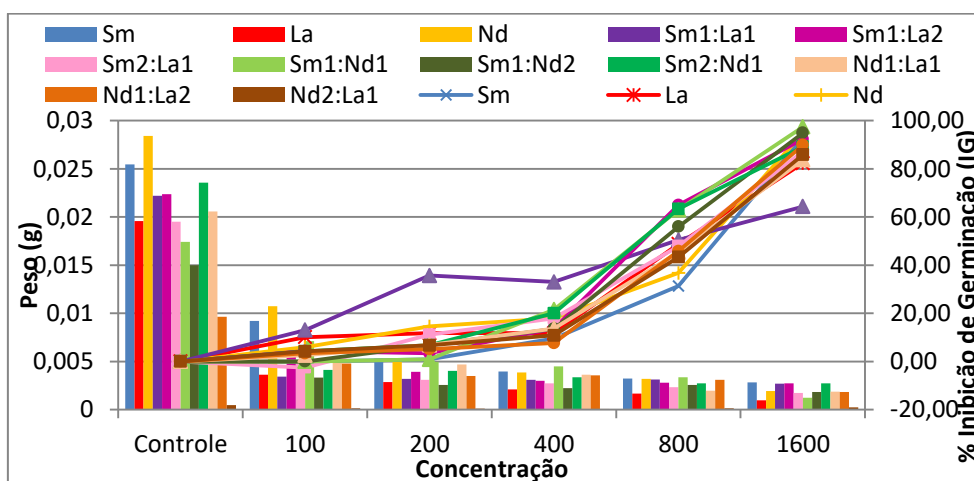


Figura 1. Biomassa das sementes brotadas nos ensaios com *L. sativa* em solo artificial tropical (SAT) e % de Inibição de Germinação. Sm – samário, La – lantânio, Nd – Neodímio.

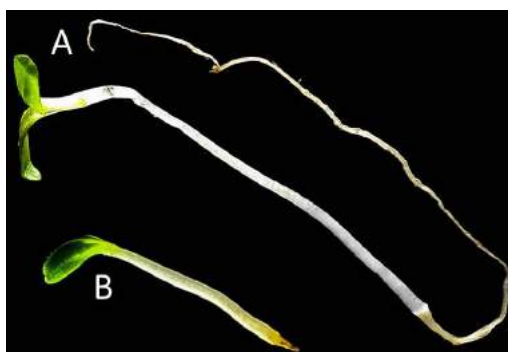


Figura 2. (A) broto após sete dias de ensaio proveniente de amostra controle. (B) broto após sete dias de ensaio proveniente de amostra teste na menor concentração utilizada no ensaio.

5. Conclusão

L. sativa apresentou os menores valores de CE50 comparado a *E. andrei*. Samário foi o elemento menos tóxico para ambas as espécies estudadas. A biomassa dos brotos germinados nos ensaios diminuiu com o aumento das concentrações dos ETR. A %IG indica amostras fortemente tóxicas acima de 400 mg/kg. Os efeitos observados nos ensaios de mistura com *L. sativa* foram antagônicos para todas as misturas de samário com lantânio e de samário com neodímio e sinérgico nas misturas de neodímio com lantânio. Samário parece agir sobre as amostras levando a um efeito tóxico antagônico, onde está presente. Para uma melhor compreensão do efeito dos lantanídeos sobre o brotamento de *L. sativa* e a sobrevivência de *E. andrei*, novos ensaios ainda serão realizados para avaliar o efeito de samário, lantânio e neodímio, individualmente e em mistura e, com isso, gerar uma melhor compreensão do efeito dos ETR sobre organismos responsáveis pela base da cadeia alimentar terrestre.

6. Agradecimento

À M.Sc. S. Egler, pela supervisão durante o período da bolsa e pelos conhecimentos transmitidos a mim. À A.F.G.O. Clementino, G.O. Santos e G. Heidelmann pela assistência prestada durante a elaboração dos ensaios. À M. Nascimento e A.L.C. Moraes pelas soluções sintéticas fornecidas. À E. Giese pelo auxílio em discussões na fase de elaboração do projeto. Ao CETEM pela estrutura fornecida. Ao MCTIC em conjunto com o CNPq pela bolsa concedida.

7. Referências Bibliográficas

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard guide for conducting laboratory soil toxicity or bioaccumulation tests with the lumbricid earthworm *Eisenia fetida* and the Enchytraeid potworm *Enchytraeus albidus***. ASTM 1676-04, 2004.

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

CARPENTER, D.; BOUTIN, C.; ALLISON, J.E.; PARSONS, J.L.; ELLIS, D.M. Uptake and Effects of Six Rare Earth Elements (REEs) on Selected Native and Crop Species Growing in Contaminated Soils. **Plos One**. v.10, n. 6, p. 1-21. 2015.

CHAMORRO, S.; BARATA, C.; PIÑA, B.; CASADO, M.; SCHWARZ, A.; SÁEZ, K.; VIDAL, G. *Toxicological analysis of acid mine drainage by water quality and land use bioassays*. **Mine Water Environ**, v. 37, p. 88-97. 2018.

COSTA, C.R.; OLIVI, P; BOTTA, C.M.R.; ESPINDOLA, E.L.G. *A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação*. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820-1830, 2008.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – **Manual de métodos de análise de solo**. 2ª. Edição. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, MAPA. 1997. 212 p.

GONZÁLEZ, V.; VIGNATI, D. A.L.; PONS, M. N.; MONTARGES-PELLETIER, E.; BOJIC, C.; GIAMBERINI, L. Lanthanide ecotoxicity: first attempt to measure environmental risk for aquatic organisms. **Environmental Pollution**, v. 199, p. 139-147, 2015.

HAO, S.; XIAORONG, W.; LIANSHENG, W.; LEMEI, D.; ZHONG, L.; YIJUN, C. Bioconcentration of rare earth elements lanthanum, gadolinium and yttrium in Algae (*Chlorella vulgarize* Beijerinck): influence of chemical species. **Chemosphere**, v. 34, n. 8, p. 1753-1760, 1997.

HERRMANN, H.; NOLDE, J.; BERGER, S.; HEISE, S. Aquatic ecotoxicity of lanthanum – A review and an attempt to derive water and sediment quality criteria. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 124, p. 213-238. 2016.

ISO - INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **Soil quality— determination of the effects of pollutants on soil flora—Screening test for emergence of lettuce seedlings (*Lactuca sativa* L.)**. ISO 17126, 2005, 13p.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. *Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas*. **Química Nova**. v. 28, n.1, p.111-117. 2005.

PAGANO, G.; ALIBERTI, F.; GUIDA, M.; ORAL, R.; SICILIANO, A.; TRIFUOGGI, M.; TOMMASI, F. *Rare earth elements in human and animal health: State of art and research priorities*. **Environmental Research**. v. 142, p. 215 -226. 2015.

PANOUILLERES, M.; BOILLOT, C.; PERRODIN, Y. Study of combined effects of a peracetic acid-based disinfectant and surfactants contained in hospital effluents on *Daphnia similis*, *Ecotoxicology*, v. 16, p. 327-340. 2007.

USEPA – United States Environmental Protection Agency – **Methods for measuring the acute toxicity of effluents to freshwater and marine organisms**. EPA-600/4-85/013. 1985, 275 p.

Determinação de elementos traços por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, com e sem amostrador por ablação a laser

Determination of trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry, with and without laser ablation sampler

Wiler Batista da Silva Junior
Bolsista PCI, Químico, M.Sc.

Arnaldo Alcover Neto
Supervisor, Químico, D.Sc.

Resumo

Este trabalho teve foco na determinação da estimativa da incerteza de medição em métodos espectrométricos. Tendo em vista que o espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) do CETEM está fora de operação há praticamente 1 ano, foi desenvolvido o método de cálculo de incerteza utilizando um equipamento disponível no Centro, no caso um espectrômetro de absorção atômica com chama (F AAS). Uma vez que a metodologia esteja estabelecida, ela poderá ser aplicada aos dados gerados pelo ICP-MS quando o equipamento retornar à operação. Assim foi estimada a incerteza de medição do método de determinação de ferro total por F AAS, para o qual se obteve incerteza na ordem de $\pm 1,5\%$, além de ter-se podido observar numericamente que o preparo da amostra contribui com mais de 99% desse valor.

Palavras chave: incerteza de medição, espectrometria de absorção atômica com chama, metrologia química.

Abstract

This work focused on determining the estimation of measurement uncertainty in spectrometric methods. Given that the CETEM inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) has been out of operation for almost 1 year, the uncertainty calculation method was developed using an equipment available at the Center, in this case a flame atomic absorption spectrometer (F AAS), since the methodology was established, it can be applied to data generated by ICP-MS when the equipment returns to operation. Thus, the measurement uncertainty of the total iron determination method by F AAS was estimated, for which $\pm 1.5\%$ uncertainty was obtained, and it could be numerically observed that sample preparation contributes more than 99% of this value.

Key words: uncertainty measurement, flame atomic absorption spectrometry, chemical metrology.

1. Introdução

Conforme descrito no Plano Diretor do CETEM 2017-2021, a pesquisa de minerais estratégicos para a indústria de alta tecnologia tais como lítio e elementos de terras raras (ETR), é fator preponderante para o país. Nesse contexto, o domínio e desenvolvimento de métodos analíticos de alta exatidão são fundamentais para promover a otimização do processamento de minerais e da recuperação de elementos estratégicos, muitas vezes ainda desprezados ou pouco explorados.

As determinações quantitativas de elementos químicos considerados estratégicos e portadores de futuro em amostras sólidas minerais envolvem, principalmente, as etapas de decomposição da amostra, seguida de separação de interferentes, se necessário, e a determinação quantitativa dos analitos. Ao expressar o resultado dessas determinações deve-se indicar quantitativamente a qualidade do resultado, permitindo avaliar sua confiabilidade (ISO GUM 2008).

Sem essa indicação de qualidade analítica, não se pode comparar os resultados de medição, seja entre eles mesmos ou com valores de referência fornecidos numa especificação ou numa norma. Essa indicação quantitativa da qualidade do resultado é denominada incerteza de medição (ISO GUM 2008).

Para avaliar corretamente a incerteza de uma medição se faz necessário que o analista observe atenta e amplamente todas as possíveis fontes de incerteza. Entretanto, um estudo preliminar nos permite identificar de forma mais rápida e eficaz as fontes de incerteza mais significativas considerando que o valor final obtido para a incerteza é quase que totalmente definido pelas contribuições majoritárias (guia Eurachem / CITAC CG4).

Sendo assim, seguindo os princípios do ISO GUM 2008 e do guia Eurachem / CITAC CG4, podemos estimar numericamente a contribuição de cada fonte de incerteza de um método analítico e compor a estimativa de incerteza do ensaio, evidenciando o grau de confiabilidade associado aos resultados do mesmo.

2. Objetivo

2.1. Objetivo geral

Aprimorar a qualidade analítica de dados gerados por técnicas espectrométricas em apoio aos projetos de minerais estratégicos do CETEM.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar os principais parâmetros de desempenho dos métodos espectrométricos comumente utilizados para a determinação da fração mássica de elementos estratégicos em minérios brasileiros, utilizando a determinação quantitativa de ferro por espectrômetro de absorção atômica como estudo de caso.

- Estimar as principais fontes de incerteza dos métodos utilizados para a determinação da concentração de ferro total pelo método clássico descrito no ISO GUM 2008 em associação ao método descrito no guia Eurachem / CITAC CG4;
- Comparar as incertezas de medição obtidas na determinação da concentração de ferro total no padrão DC14033 (hematita) com as referências encontradas.

3. Materiais e Métodos

Devido aos sinistros ocorridos nos laboratórios da COAMI, optamos por realizar avaliação da estimativa da incerteza dos ensaios de determinação de ferro por espectrometria de absorção atômica, deixando os métodos de análise por ICP-MS com e sem amostragem por ablação a laser para os próximos meses.

Conforme o ISO GUM 2008, a primeira etapa foi definir o mensurando avaliado e a função matemática que o define. Sendo a concentração do analito (ferro) o nosso mensurando, a função matemática que o define pode ser expressa como na Equação 1.

$$C = \frac{(A - b)}{a} \quad (1)$$

Onde:

C → concentração do analito na amostra [mg L^{-1}];

A → absorvância da amostra;

b → coeficiente linear da curva de calibração;

a → coeficiente angular da curva de calibração [L mg^{-1}].

Na etapa seguinte foram determinadas as fontes de incerteza capazes de afetar o resultado do ensaio. Essas fontes podem ser observadas no diagrama de Ishikawa apresentado na Figura 1.

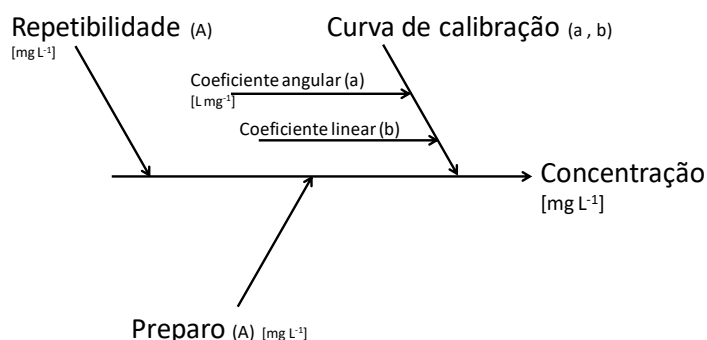


Figura 1. Diagrama de Ishikawa com as principais fontes de incerteza das análises espectrométricas.

Então foram estimadas a contribuição da curva de calibração (a qual aparece na Equação 1 sob a forma de “a” e “b”) segundo o guia Eurachem / CITAC CG4 (Equações 2 e 3) e a contribuição da repetibilidade da medição,

também chamada grau de concordância entre os resultados das medições sucessivas do mensurando, efetuadas sob as mesmas condições de medição, (a qual aparece na Equação 1 sob a forma de “A”), conforme descrito no ISO GUM 2008 (Equação 4).

$$u_{curva} = \frac{S_e}{a} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(C_0 - \bar{C})^2}{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}} \quad (2)$$

$$S_e = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [A_i - (b + a \cdot C_i)]^2}{p - 2}} \quad (3)$$

$$u_{repetibilidade} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (4)$$

Onde:

u_{curva} → incerteza referente à influência da curva de calibração [mg L⁻¹];

S_e → desvio residual (definido pela Equação 3);

a → coeficiente angular da curva de calibração [L mg⁻¹];

p → número total de resultados utilizado para a determinação dos parâmetros da curva de calibração;

n → número de repetições realizadas para determinar o resultado final (é designado por C_0);

C_0 → média dos resultados da concentração do analito na amostra [mg L⁻¹] (é o resultado final do ensaio);

\bar{C} → concentração média dos padrões utilizados para definir a curva de calibração [mg L⁻¹];

C_i → concentração individual de cada padrão utilizado para definir a curva de calibração [mg L⁻¹];

A_i → absorvância medida para cada padrão utilizado para definir a curva de calibração;

b → coeficiente linear da curva de calibração;

$u_{repetibilidade}$ → incerteza referente à repetibilidade [mg L⁻¹];

S → desvio padrão dos resultados das medições realizadas para determinar o resultado final [mg L⁻¹].

A contribuição do preparo foi estimada realizando-se o preparo da amostra em replicatas e avaliando-se o grau de concordância entre os resultados das medições dos diferentes preparados na forma de repetibilidade (Equação 4), considerando-se, entretanto, o desvio padrão e o número de repetições do preparo.

Levando-se em conta que todas as fontes de incerteza se encontram na mesma grandeza do mensurando, o coeficiente de sensibilidade das mesmas foi considerado 1 e todas foram combinadas conforme Equação 5.

$$u_C = \sqrt{u_{curva} + u_{repetibilidade} + u_{preparo}} \quad (5)$$

Onde:

u_C → incerteza padrão combinada [mg L⁻¹];

u_{curva} → incerteza referente à influência da curva de calibração [mg L⁻¹];

$u_{\text{repetibilidade}}$ → incerteza referente à repetibilidade [mg L⁻¹];

u_{preparo} → incerteza referente ao preparo [mg L⁻¹].

A incerteza padrão combinada foi, por fim, expandida (Equação 6) com um fator de abrangência “ k ” adequadamente escolhido da tabela da distribuição *t-Student* (William Sealy Gosset) para um nível de confiança de 95% e um número de graus de liberdade efetivo definido pela Equação 7.

$$U = u_c \cdot k \quad (6)$$

$$v_{ef} = \frac{u_c^4}{\frac{u_{\text{curva}}^4}{v_{\text{curva}}} + \frac{u_{\text{repetibilidade}}^4}{v_{\text{repetibilidade}}} + \frac{u_{\text{preparo}}^4}{v_{\text{preparo}}}} \quad (7)$$

Onde:

U → incerteza expandida [mg L⁻¹];

u_c → incerteza padrão combinada [mg L⁻¹];

k → fator de abrangência.

v_{ef} → número de graus de liberdade efetivo;

u_{curva} → incerteza referente à influência da curva de calibração [mg L⁻¹];

v_{curva} → número de graus de liberdade da curva de calibração;

$u_{\text{repetibilidade}}$ → incerteza referente à repetibilidade [mg L⁻¹];

$v_{\text{repetibilidade}}$ → número de graus de liberdade da repetibilidade;

u_{preparo} → incerteza referente ao preparo [mg L⁻¹];

v_{preparo} → número de graus de liberdade do preparo.

4. Resultados e Discussão

Após a elaboração da planilha de cálculo para a estimativa da incerteza, foi realizada a análise dos resultados da determinação do ferro total por espectrometria de absorção atômica (Tabela 1). Com esses dados se estimou a incerteza do ensaio em $\pm 0,40$ mg L⁻¹.

Tabela 1. Resultados da concentração de ferro total no padrão DC14033 (hematita).

	Preparo 1	Preparo 2	Preparo 3
Alíquota 1	0,2389	0,2408	0,2375
Alíquota 2	0,2372	0,2401	0,241
Alíquota 3	0,2373	0,2405	0,2393
Absorbância média	0,2378	0,2405	0,2393
Desvio Padrão	0,0010	0,0004	0,0018
Concentração	27,6055 mg L ⁻¹	27,9261 mg L ⁻¹	27,7819 mg L ⁻¹
$u_{\text{repetibilidade;Ci}}$	$\pm 0,0006$ mg L ⁻¹	$\pm 0,0002$ mg L ⁻¹	$\pm 0,0011$ mg L ⁻¹

Tabela 2. Estimativa da incerteza para os resultados da Tabela 1.

Fonte	Estimativa	Contribuição para a u_c
$U_{\text{repetibilidade}}$	$\pm 0,0012 \text{ mg L}^{-1}$	1,26%
U_{preparo}	$\pm 0,0928 \text{ mg L}^{-1}$	99,68%
U_{curva}	$\pm 0,0074 \text{ mg L}^{-1}$	7,91%
U_c	$\pm 0,09 \text{ mg L}^{-1}$	
v_{ef}	$2,03 \text{ mg L}^{-1}$	
k (N.C. = 95%)	$4,30 \text{ mg L}^{-1}$	
\bar{C}	$27,77 \text{ mg L}^{-1}$	
U	$\pm 0,40 \text{ mg L}^{-1}$ (1,5%)	

5. Conclusão

Conclui-se que o método em questão apresenta incerteza de medição bastante reduzida (1,5% do resultado obtido) se comparado ao encontrado em alguns artigos (a saber, 2,83% para F AAS com diluição gravimétrica e 7,49% para F AAS com diluição volumétrica Ávila *et al.*, 2004).

Também se pode concluir que para melhorar o método de análise a primeira contribuição a ser otimizada é o preparo da amostra, pois o mesmo representa mais de 99% do total da incerteza da medição.

6. Agradecimento

Agradeço ao CNPq, pela bolsa concedida, ao CETEM, pela infraestrutura disponibilizada, e à equipe da COAMI, por todo apoio técnico na realização do projeto.

7. Referências Bibliográficas

AGAZZI, A. & PIROLA, C. Fundamentals, methods and future trends of environmental microwave sample preparation. *Microchem. J.*, 67 (2000) 337-34.

ARRUDA, M.A.Z., SANTELLI, R.E. (1997). Mecanização no Preparo de amostras por micro-ondas: o estado da arte. *Química Nova*, 20(6): 638-643.

FEDYUNINA, N.N., SEREGINA, I.F., BOLSHOV, M.A., OKINA, O.I., LYAPUNOV, S.M. (2012). Investigation of the efficiency of the sample pretreatment stage for the determination of the rare earth elements in rock samples by inductively coupled plasma mass spectrometry technique. *Analytica Chimica Acta*, 713: 97-102.

LIMA, T. M; NEVES, C.A.R. (2015). Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral / Ministério de Minas e Energia, Departamento Nacional de Produção Mineral. Brasília: DNPM/DIPLAM, 135p.; il.; 29 cm

KRUG, F.J., ed. Métodos de decomposição de amostras. In: WORKSHOP SOBRE PREPARO DE AMOSTRAS, 3., São Carlos (2000). 149p.

LAMBLE, K.J. & HILL, S.J. Microwave digestion procedures for environmental matrices. *Analyst*, 123 (1998)103R-133R.

LOUREIRO, F.E.L. (2013). O Brasil e a Reglobalização da Indústria das Terras Raras, Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 216 p.: Il.

MARTINS, C., LIMA, P.C.R., TEIXEIRA, L.S., TEIXEIRA, M.P., FILHO, A.P.Q. (2014). Minerais estratégicos e terras-raras [recurso eletrônico] – Brasília: Câmara dos Deputados, Edições Câmara, 2014. 241p. – (Série estudos estratégicos, n. 3)

OLIVEIRA, E. Sample preparation for atomic spectroscopy: Evolution and future trends, *J. Braz. Chem. Soc.*, 14 (2003) 174-182.

PINTO, F.G., JUNIOR R.E., SAINT'PIERRE, T.D. (2012). Sample Preparation for Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by ICP-MS: A Critical Review. *Analytical Letters*, 45: 1537-1556.

Plano Diretor do CETEM 2017-2021 - <http://www.cetem.gov.br/images/gestao/pdu-2017-2021.pdf>.

YOKOYAMA, T., MAKISHIMA, A., NAKAMURA, E. (1999). Evaluation of the coprecipitation of incompatible trace elements with fluoride during silicate rock dissolution by acid digestion. *Chemical Geology*, 157: 175-187.

AVALIAÇÃO DE DADOS DE MEDIÇÃO - Guia para a expressão da incerteza de medição - GUM 2008, 1ª edição brasileira da 1ª edição do BIPM, Inmetro: Rio de Janeiro, 2012.

EURACHEM / CITAC Guide CG4, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 3rd edition (2012).

ÁVILA, AKIE & ARAUJO, THIAGO & COUTO, PAULO & BORGES, R.. (2004). Comparação da Estimativa de Incerteza de Medição na Determinação de Cobre por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama por Diluição Gravimétrica e Volumétrica.

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

**VIII JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO
INSTITUCIONAL**

Inovação para a Competitividade da Indústria Mineral

ANAIS

Apresentação Poster

Volume II

Rio de Janeiro, 30 e 31 de outubro de 2019

Rota de processo para produção de cloreto de lítio a partir do espodumênio

Process route for the production of lithium chloride from spodumene

Camila Prestes Pinto

Bolsista PCI, Técnica em Meio Ambiente.

Paulo Fernando Almeida Braga

Supervisor, Eng. Químico, D.Sc.

Resumo

Baterias Li-S têm recebido atenção devido à sua alta densidade de energia específica teórica, que é de 3 a 5 vezes maior que as de íon-Li. Ao contrário das baterias de íon-Li, cujas principais matérias primas são o carbonato e o hidróxido de lítio, as de Li-S têm o cloreto lítio como principal matéria-prima. O anodo utilizado na composição de baterias Li-S é de lítio metálico, produzido pelo processo de eletrólise do sal de cloreto de lítio fundido. Neste trabalho, foi proposta uma rota preliminar de produção do cloreto de lítio, a partir da reação entre o α -espodumênio e os reagentes químicos como o cloreto de cálcio e cloreto de magnésio, em operações de tratamento de minérios e de natureza piro e hidrometalúrgica. Foi possível a extração de 95% de lítio em ensaios com relação mássica 1:6 (espodumênio:cloretos) e relação molar 2:1 ($\text{MgCl}_2\text{:CaCl}_2$), para um tempo de 30 min de calcinação na temperatura de 1150°C, obtendo extração de lítio acima de 95%.

Palavras chave: cloreto de lítio, espodumênio, cloreto de cálcio, cloreto de magnésio.

Abstract

Li-S batteries have received attention due to their theoretical high specific energy density, which is 3 to 5 times higher than Li-ion batteries. Unlike lithium ion batteries, whose main raw materials are lithium carbonate and hydroxide, Li-S batteries have lithium chloride as their main raw material. The anode used in the composition of Li-S batteries is lithium metal, produced by the molten lithium chloride salt electrolysis process. In this work, a preliminary route for the production of lithium chloride was proposed, based on the reaction between α -spodumene and chemical reagents, such as calcium chloride and magnesium chloride, using mineral dressing processes and piro and hydrometallurgical operations. It was possible to extract 95% lithium in assays with mass ratio of 1:6 (spodumene:chlorides) and molar ratio of 2:1 ($\text{MgCl}_2\text{:CaCl}_2$) for 30 minutes of calcination at 1150 °C.

Key words: lithium chloride, spodumene, calcium chloride, magnesium chloride, tachydrite.

1. Introdução

O lítio, o mais leve de todos os metais, tem densidade aproximada da metade da água e grande potencial eletroquímico. Assim, o lítio torna-se um material estratégico para uma nova geração de baterias recarregáveis (íon-Li) para uso em dispositivos eletrônicos ou em ferramentas elétricas portáteis.

No Brasil as ocorrências de lítio estão associadas às rochas pegmatíticas localizadas nos estados de Minas Gerais, Ceará, Rio Grande do Norte e Paraíba. Os principais minerais pegmatíticos carreadores de lítio são a amblygonita, o espodumênio, a petalita e a lepidolita. O espodumênio é um aluminossilicato ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) com teor de 1 a 1,5 % de Li_2O e no Brasil, é explorado comercialmente no estado de Minas Gerais.

Atualmente, a extração do lítio de pegmatitos, tem-se viabilizado em função do aumento gradativo dos preços e da demanda, principalmente devido ao uso em baterias de equipamentos eletroeletrônicos (BRAGA, FRANÇA e SANTOS, 2010).

As baterias de íon-Li transformaram a eletrônica portátil e desempenharão um papel fundamental na eletrificação do transporte. No entanto, os veículos elétricos (Evs), tem uma autonomia ainda restrita (máximo 300 km) devido à capacidade de armazenamento de suas baterias de íon-Li.

Baterias Li-S têm recebido atenção devido à sua alta densidade de energia específica teórica, que é de 3 a 5 vezes maior que a das baterias de íon-Li, porém, ainda existem obstáculos para se alcançar essa alta densidade de energia e, principalmente, alta resistência interna e auto descarga (BRUCE et al, 2012).

Ao contrário das baterias de íon-Li, cujas principais matérias primas são o carbonato e o hidróxido de lítio, as baterias de Li-S têm o cloreto lítio como principal matéria-prima. O anodo utilizado na composição de baterias Li-S é de lítio metálico, produzido pelo processo de eletrólise de sal de cloreto de lítio fundido.

Estudos de El-Naggar (1988) mostraram que é possível extrair o lítio do espodumênio por meio de sua reação com o mineral taquidrita ($2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), neste caso, o produto final foi o cloreto de lítio.

O cloreto de lítio para ser utilizado em baterias Li-S deve ter pureza igual ou superior a 99,4%, conforme as especificações dos produtores (ALBERMALE, 2017; FMC, 2011).

2. Objetivo

Desenvolver uma rota de processo para produção de cloreto de lítio a partir do espodumênio por meio de reação com cloreto de cálcio e/ou cloreto de magnésio.

3. Metodologia

3.1. Matéria-prima e reagentes

Foram utilizados concentrado de espodumênio, com 4,5 % de Li_2O e P_{80} , em 74 μm ; cloreto de magnésio anidro (MgCl_2) fabricado pela SIGMA e cloreto de cálcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) fabricado pela VETEC.

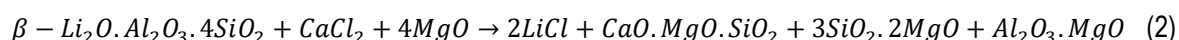
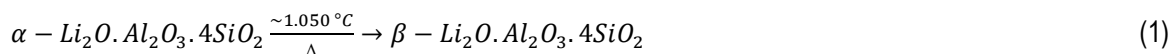
3.2. Materiais e equipamentos

Os ensaios para produção do cloreto de lítio foram realizados em escala de bancada e englobaram operações de beneficiamento de minérios (moagem e classificação) e processos de piro e hidrometalurgia (calcinação, lixiviação). Os principais equipamentos utilizados foram: moinho de bolas, peneiras série Tyler, forno mufla, estufa de secagem, prensa manual, cadinhos de alumina e porcelana, placas aquecedoras, balanças e vidrarias diversas.

O controle do experimento, análise de lítio, foi realizado com as técnicas de espectrofotometria de chama, espectrometria de absorção atômica e a difração de raios-X (DRX). A determinação da concentração de lítio foi realizada, após solubilizações das amostras com HF, H₂SO₄ e HCl.

3.3. Métodos

Os ensaios foram baseados nos estudos de Medina (1984) e El-Naggar (1988), realizados com o mineral taquidrita, porém, com a substituição deste mineral por uma mistura de cloreto de magnésio e cloreto de cálcio. Medina (1984) e El-Naggar (1988) utilizaram 1 grama de espodumênio (6,8% Li₂O) para 8 gramas de taquidrita (2MgCl₂.CaCl₂), calcinação entre 550–1150 °C, seguidos de lixiviação aquosa à 98 °C para extração do lítio. As reações químicas que norteiam o presente trabalho estão apresentadas nas Equações (1) e (2).



A reação da Equação 1 mostra a transformação de fase do α -espodumênio, pouco reativo, em β -espodumênio, mais reativo e friável em temperaturas de ~1050°C. A Equação (2) propriamente dita, mostra a reação entre o β -espodumênio e a taquidrita com formação de LiCl, silicatos e aluminatos.

3.3.1. Ensaios preliminares de extração de lítio

Foram realizados ensaios de extração de lítio com 1 grama de espodumênio e 8 gramas da mistura de cloretos (MgCl₂ e CaCl₂) com diferentes relações molares entre o cloreto de magnésio e o cloreto de cálcio (2:1, 1:1, 1:2, 1:0, 0:1). As misturas, após homogeneização, foram condicionadas em cadinho de porcelana e submetidas a tratamento térmico por 120 min na temperatura de 1150 °C. O clínquer resultante do tratamento térmico foi cominuído em gral de ágata e lixiviado em água, durante 240 min, na temperatura de 95 °C. Utilizou-se uma relação sólido-líquido de 10% p/p. Ao final da lixiviação o licor e o resíduo foram separados por filtração a vácuo e analisados. Todos os ensaios foram realizados em triplicata e o diagrama em blocos da Figura 1 mostra o procedimento operacional (BRAGA et. al., 2019).



Figura 1. Diagrama de blocos dos ensaios preliminares.

A Tabela 1 mostra as condições operacionais dos ensaios preliminares de extração de lítio.

Tabela 1. Condições operacionais dos ensaios preliminares.

Ensaio	Relação mássica	Relação molar	Calcinação		Lixiviação	
	(espodumênio:cloretos)	MgCl ₂ :CaCl ₂	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)
1	1:8	2:1	1150	120	95	240
2	1:8	1:1	1150	120	95	240
3	1:8	1:2	1150	120	95	240
4	1:8	1:0	1150	120	95	240
5	1:8	0:1	1150	120	95	240

3.3.2. Ensaios complementares de extração de lítio

Foram realizadas uma séries de ensaios complementares (Tabela 2) com o objetivo otimizar a extração de lítio, em função dos resultados obtidos nos ensaios preliminares. Foram realizados ensaios de calcinação/extração com uma relação mássica de 1:6 e 1:4 para a relação molar 2:1 e 1:1 (MgCl₂:CaCl₂). Em função da melhor extração de lítio na relação mássica 1:6 (espodumênio:cloretos) e relação molar 1:1 (MgCl₂:CaCl₂), foram realizados ensaios de otimização para diferentes tempos de calcinação (30, 60 e 90 min).

Tabela 2. Condições operacionais dos ensaios complementares de extração de lítio.

Ensaio	Relação Mássica	Relação molar	Calcinação		Lixiviação	
	(espodumênio:cloretos)	MgCl ₂ :CaCl ₂	T (°C)	t (min)	T (°C)	t (min)
6	1:6	2:1	1150	120	95	240
7	1:4	2:1	1150	120	95	240
8	1:6	1:1	1150	120	95	240
9	1:4	1:1	1150	120	95	240
10	1:6	2:1	1150	30	95	240
11	1:6	2:1	1150	60	95	240
12	1:6	2:1	1150	90	25	240

4. Resultados e Discussão

4.1. Ensaios preliminares

A Figura 2 mostra os resultados de extração de lítio dos ensaios preliminares onde foi estudado a influência da relação molar entre $MgCl_2:CaCl_2$, na recuperação do lítio contido no espodumênio. Verifica-se que a presença do magnésio em quantidade superior ou igual ao cálcio (relações 2:1 ou 1:1) propicia altas recuperações (>96%) do lítio presente na amostra mineral. Este resultado está de acordo com a reação da Equação 1, proposta por Medina (1988) na qual são necessário 4 moles de MgO para 1 mol de $CaCl_2$. A presença individual de $MgCl_2$ ou de $CaCl_2$ propiciaram uma baixa recuperação de lítio. Recordamos que toda essa série de ensaios preliminares foram realizadas com relação mássica 1:8. (espodumênio:cloretos).

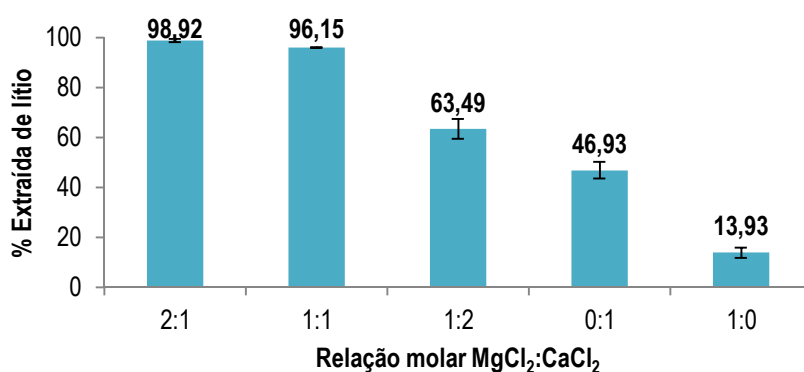


Figura 2. Extração de lítio com diferentes relações molares ($MgCl_2:CaCl_2$) com relação mássica de 1:8 (espodumênio:cloretos).

O resíduo da extração de lítio do ensaio com relação mássica 1:8 e com relação molar 2:1 ($MgCl_2:CaCl_2$), foi investigado pela a técnica de difração do raios-X (DRX). O difratograma de raios-X da Figura 3 mostrou a presença dos minerais forsterita (Mg_2SiO_4), espinélio ($MgAl_2O_4$) e periclásio (MgO) no resíduo de lixiviação.3.

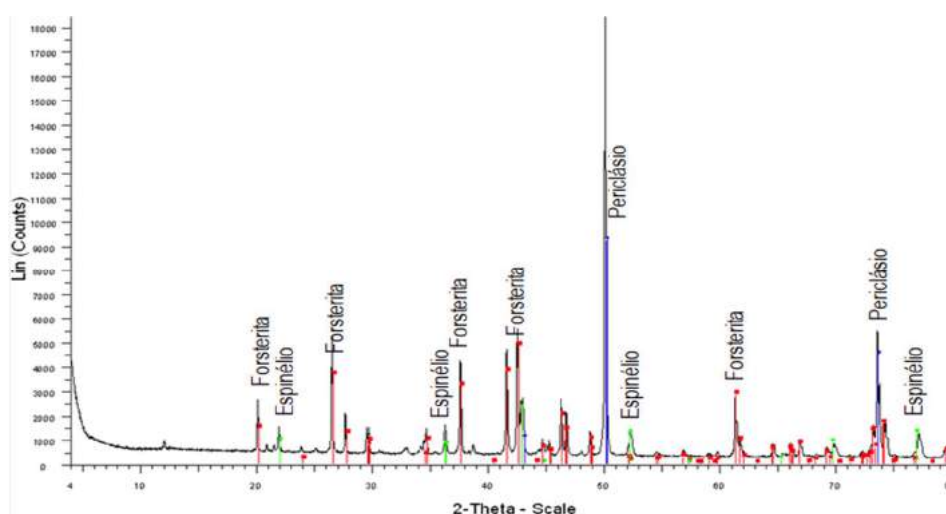


Figura 3. Difratograma de raios-X do resíduo de lixiviação.

No difratogram da Figura 3, não foi identificado a presença de silicatos e aluminatos de cálcio, bem como β -espodumênio. Pode-se inferir que sem o magnésio, o lítio permaneceria incorporado dentro das matrizes do silicato, assim, o magnésio atua auxiliando a transposição e extração do lítio.

4.2. Ensaios complementares

Os ensaios complementares tiveram por objetivo verificar se a redução na relação mássica (espodumênio:cloretos) teria alguma influencia na recuperação do lítio contido. A Figura 4 mostra que é possível manter alta extração de lítio (97,46%) com relação mássica de 1:6 (espodumênio:cloretos) e relação molar 2:1 ($MgCl_2:CaCl_2$). Para o ensaio com relação mássica 1:4 (espodumênio:cloretos) e relação molar 2:1 ($MgCl_2:CaCl_2$) houve uma redução significativa na extração de lítio (34,72%), devido, provavelmente, à redução da presença de cloreto de cálcio na estequiometria da relação, mesmo em presença de magnésio. Neste caso, não houve cloreto suficiente para extração do lítio (LiCl).

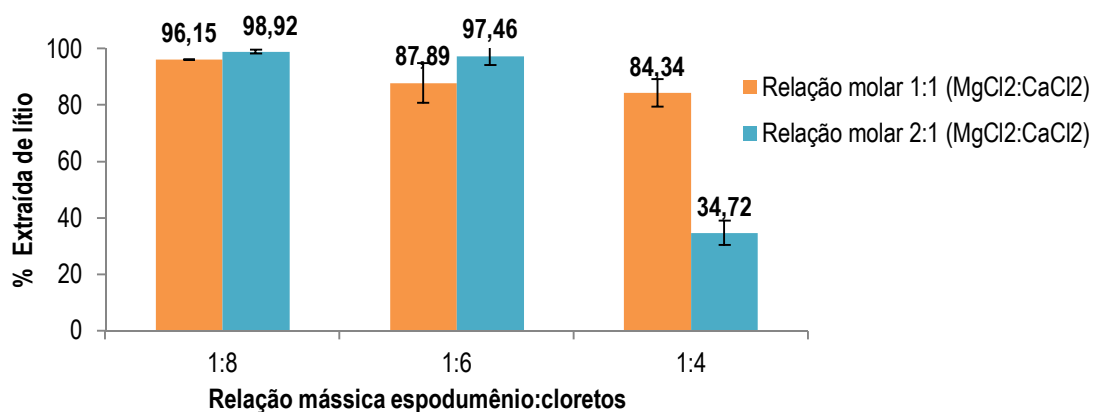


Figura 4. Extração de lítio com diferentes relações mássicas de (espodumênio:cloretos) para cada relação molar.

A Figura 5 mostra os resultados dos ensaios calcinação (1150 °C) e em função de diferentes tempos de calcinação. Para um tempo de 30 min de calcinação foi extraído 96,89 % do lítio, resultado similar aos resultados de 60 e 90 min. Esses ensaios foram realizados com relação mássica de 1:6 (espodumênio:cloretos) e relação molar 2:1 ($MgCl_2:CaCl_2$).

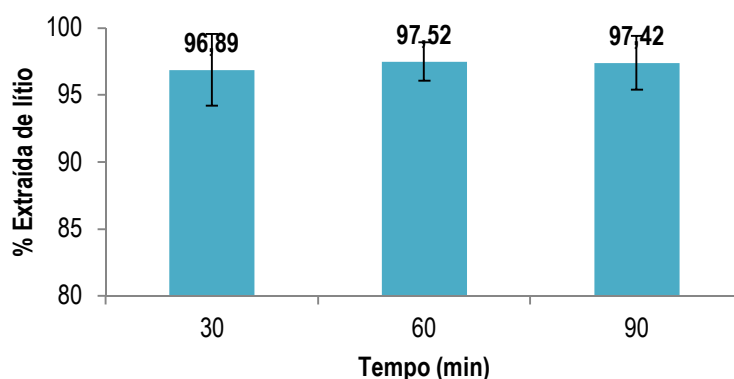


Figura 5. Resultado da % da extração média de lítio em função do tempo de calcinação.

5. Conclusão

Com base nos ensaios preliminares de extração de lítio é possível obter extrações superiores a 96% com uma mistura de cloretos, desde que, o magnésio esteja presente em quantidades molar superior ou igual ao cálcio relação molar 2:1 ou 1:1 ($\text{MgCl}_2:\text{CaCl}_2$).

Os ensaios complementares mostraram que é possível otimizar a rota de processo utilizando-se a relação mássica 1:6 (espodumênio:cloretos) e relação molar 2:1 ($\text{MgCl}_2:\text{CaCl}_2$), para um tempo de 30 min de calcinação na temperatura de 1150°C, obtendo extração de lítio acima de 95%.

A alta extração de lítio é corroborada pela ausência do mineral espodumênio no resíduo ou de qualquer outra espécie que contenha lítio.

Novos estudos estão sendo realizados a fim de otimizar o tempo e a % de sólidos na etapa de lixiviação, bem como purificação da solução de cloreto de lítio, de forma a se alcançar um sal de pureza grau bateria.

6. Agradecimento

Gostaria de agradecer ao CNPq pela bolsa concedida, ao meu supervisor Paulo Braga e aos meus colegas de trabalho Guilherme Moreira e Gabriely Fornazier.

7. Referências Bibliográficas

BRAGA, P.F.A.; FRANÇA, S.C.A.; SANTOS, R.L.C. Panorama da indústria de lítio no Brasil. In: Anais do II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste. Part V - Outros. Campina Grande: CETEM/UFPE, 2010. p.237-247.

BRAGA, P.F.A.; FRANÇA, S.C.A.; NEUMANN, R.; RODRIGUEZ, M.H.; ROSALES, G.D. Alkaline Process for Extracting Lithium from Spodumene. In: 11° Seminario Internacional de Procesos Hydrometalúrgicos, Hydroprocess 2019, Santiago. 11th international Seminar on Process Hydrometallurgy. Santiago: GECAMIN, 2019. v. 1. p. 1-9. ISBN: 978-956-397-016-6

BRUCE, P.G. et al. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage. **Nature Materials**, v. 11, p. 19-29, 2012.

EL - NAGGAR, M.M.A.A.; MEDINA, L.F.; ESPINOLA, A. The reaction between Spodumene na Tachyhydrite. **Metallurgical Transactions B**, v. 19B, p.663-668, 1988.

MEDINA, L.F.; EL - NAGGAR, M.M.A.A. An alternative method for the recovery of lithium from spodumene. **Metallurgical Transactions B**, v. 15B, n. 4, p. 725-726, 1984.

Avaliação do efeito da granulometria na flotação de carbonatos de um minério de pirocloro

Evaluating of effect of particle size on carbonate flotation of a pyrochlore ore

Carlos Henrique Bezerra Joaquim
Bolsista PCI, Téc. em Petróleo e Gás.

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

Resumo

O circuito de concentração de pirocloro da planta Boa Vista Fresh Rock (BVFR) da Niobras (Catalão-GO) aplica operações de britagem, moagem, deslamagem, flotação de carbonatos, flotação de silicatos e por fim flotação de pirocloro. O P_{80} da moagem é em torno de 90 μm . As perdas de pirocloro na etapa de flotação de carbonatos correspondem entre 8-10% das perdas totais do mineral. Estudos de caracterização mineralógica indicam que as principais perdas são observadas na fração abaixo de 45 μm . Este trabalho teve por objetivo avaliar o desempenho da flotação de carbonatos considerando a flotação da fração $> 75 \mu\text{m}$ em células mecânicas convencionais (Mini planta piloto – MPP) e a fração $< 75 \mu\text{m}$ em colunas de flotação, ambos com configuração do circuito do tipo rougher/cleaner. Nos concentrados finais da flotação da fração fina de carbonatos foram obtidos teores médios de Nb_2O_5 da ordem de 0,3%, com baixas perdas de Nb_2O_5 da ordem de 5,5%. Finalmente, a fração fina apresenta melhores resultados de processo quando comparados com a fração grossa e tem grande potencial para aplicação na planta industrial.

Palavras chave: flotação, pirocloro, colunas de flotação, células mecânicas.

Abstract

The pyrochlore concentration circuit from Boa Vista Fresh Rock (BVFR) industrial plant of Niobras, located Catalão (Goiás state, Brazil), applies crushing, milling, conditioning, flotation of carbonates, flotation of silicates and finally flotation of pyrochlore. The P_{80} from milling is around 90 μm . The pyrochlore losses in the carbonate flotation process represent 8-10% of overall pyrochlore losses of the industrial plant. The aim of this work was to evaluate the carbonate flotation performance considering flotation of the fraction $> 75 \mu\text{m}$ in conventional mechanical cells (Mini pilot plant - MPP) and the fraction $< 75 \mu\text{m}$ in flotation columns, both flotation circuit with rougher/cleaner configuration. In the final flotation concentrates of the fine carbonate fraction, average Nb_2O_5 contents of 0.3% were obtained, with low losses of Nb_2O_5 about 5.5%. Finally, the fine fraction presents better process results when compared to the coarse fraction and has great potential for application in the industrial plant.

Key words: flotation, pyrochlore, flotation columns, mechanical cells.

1. Introdução

Em geral, as operações unitárias empregadas na concentração de pirocloro incluem britagem, moagem, deslamagem, separação magnética de baixa intensidade, condicionamento, flotação de carbonatos, flotação de silicatos e flotação de pirocloro (GUIMARÃES e WEISS, 2003). A CMOB Brasil opera um complexo minero-químico-metalúrgico nos municípios de Ouvidor e Catalão, ambos no estado de Goiás, onde produz fertilizantes fosfatados e liga ferro-nióbio. Basicamente, os concentrados de pirocloro produzidos nas plantas de beneficiamento mineral da Niobras incluem o tratamento dos rejeitos de flotação gerados na concentração de apatita (Planta Tailings) e o beneficiamento da rocha fresca na planta denominada de Boa Vista Fresh Rock (BVFR). A recuperação global de Nb_2O_5 na Planta Tailings é da ordem de 30% e na BVFR varia entre 50%-60%, dependendo do minério tratado, continuidade operacional e parâmetros de processo empregados. O circuito de concentração de pirocloro da planta BVFR aplica operações de britagem, moagem, deslamagem, condicionamento, flotação de carbonatos, flotação de silicatos e por fim flotação de pirocloro (BULATOVIC, 2010; DUFRESNE and GOYETTE, 2004; ESPINOSA GOMEZ, 1987; CHELGANI et al., 2012; GIBSON et al., 2015). O P_{80} da moagem é em torno de 90 μm e todo o circuito de flotação é composto por células mecânicas convencionais.

Este trabalho teve por objetivo estudar avaliar o desempenho da flotação de carbonatos considerando a flotação da fração $> 75 \mu m$ em células mecânicas convencionais (Mini planta piloto – MPP) e a fração $< 75 \mu m$ em colunas de flotação, ambos com configuração do circuito do tipo *rougher/cleaner*, visando diminuir as perdas de pirocloro na etapa prévia de flotação de carbonatos antes da etapa de flotação do pirocloro.

2. Objetivo

Objetivo é avaliar o desempenho da flotação de carbonatos considerando a flotação da fração $> 75 \mu m$ em células mecânicas convencionais (Mini planta piloto – MPP) e a fração $< 75 \mu m$ em colunas de flotação, ambos com configuração do circuito do tipo *rougher/cleaner*.

3. Material e Métodos

3.1. Minério

A amostra de minério estudada foi proveniente da Planta BVFR, coletada pela equipe da Niobras e enviada ao CETEM-RJ em bombonas de 200 L. Também foram recebidos containers de 1 m^3 com água de processo utilizada nas etapas de classificação e flotação.

3.2. Caracterização física, química e mineralógica

A distribuição de tamanho de partículas DTP das amostras de estudo foi determinada pela técnica de difração laser, também conhecida por espalhamento de luz, utilizando o equipamento da Malvern, modelo Mastersizer 2000 SM, capaz de analisar partículas na faixa de diâmetro entre 0,1 – 1000 μm .

As análises químicas foram realizadas através da técnica de Fluorescência de Raios-X no laboratório da CMOC em Ouvidor - GO. Foram realizadas determinações para os seguintes óxidos: P₂O₅, SiO₂, Al₂O₃, CaO, TiO₂, MgO; Fe₂O₃, Na₂O; Nb₂O₅; Th₂O₃ e K₂O.

3.3. Reagentes

A Tabela 1 apresenta a lista de reagentes, fornecedor, função e modo de aplicação, utilizados nos estudos de flotação. Para ajuste de pH na flotação foram utilizadas soluções de soda cáustica.

Tabela 1. Lista dos reagentes, fornecedor, função e modo de aplicação utilizado nos estudos de flotação.

Reagente	Fornecedor	Função	Modo de aplicação
Lioflot® 502-A	Fornecido pela CMOC	Coletor de carbonatos	Após saponificação com NaOH (Solução entre 0,05% a 0,2%)
Amido Stargill 6172	Cargill Fornecido pela CMOC	Depressor	Após gelatinização com NaOH (Solução entre 0,2-2,0%)
NaOH	VE TEC	Gelatinização do amido, saponificação do Lioflot e regulador de pH	Solução entre 0,1% e 10%

3.4. Ensaios de flotação

O estudo de flotação de carbonatos foi adotado em dois estágios (etapa *rougher* e *cleaner*). Primeiramente foi realizada a etapa de peneiramento com o objetivo de separar a fração grossa, acima de 75 µm, da fração fina, abaixo de 75 µm. Após a etapa de peneiramento foi realizada a flotação em escala contínua. Para os estudos de flotação de carbonatos da fração grossa do minério (>75 µm) foi utilizada uma mini-planta piloto (MPP) de flotação. Já para os estudos de flotação de carbonatos da fração fina do minério (<75 µm) foram utilizadas duas colunas piloto de flotação com 4" e 2" de diâmetro e 6 metros de altura.

Os ensaios de flotação em coluna foram conduzidos conforme procedimento experimental presente em Matiolo et al. (2019). A partir do tanque pulmão, a polpa foi alimentada com controle de vazão para o tanque de condicionamento onde foram adicionados o depressor e a soda. No segundo tanque foram adicionados o coletor e a água de diluição (água de processo). O sistema de condicionamento é constituído por dois tanques cilíndricos com volume útil de 20 L cada um e que possuem um sistema de agitação dotado com dois impelidores e com controle de velocidade feito por um inversor de frequência. O tempo médio de residência em cada condicionador foi em torno de 20 minutos e após o condicionamento com os reagentes, a polpa foi alimentada através de uma bomba peristáltica para a coluna de flotação de 4" de diâmetro onde foi realizada a etapa *rougher*.

O concentrado da etapa *rougher* foi transferido para um tanque com volume útil de 20 L igual ao descrito anterior. E em seguida a polpa foi transferida através de uma bomba peristáltica para a coluna de flotação de 2" de diâmetro onde foi realizada a etapa *cleaner*. Os ensaios de flotação foram realizados em sistema aberto e

fechado. No circuito fechado, o fluxo do rejeito *cleaner* foi bombeado através de uma bomba peristáltica ao segundo tanque, como carga circulante, para alimentar a flotação *rougher* na coluna de 4”.

O controle da altura da camada de espuma é feito através da variação da vazão da bomba de retirada do rejeito que é controlada por um sensor de pressão instalado na coluna. O critério de amostragem estabelecido foi que, após ajustado o valor desejado da variável de estudo, dava-se o intervalo de uma hora para que fosse estabelecido o estado estacionário do processo e então era tomada uma amostra simultânea do fluxo do concentrado e do rejeito. As amostras de polpa dos produtos da flotação foram pesadas, secadas em estufa a temperatura entre 80-100 °C e foram preparadas alíquotas para análises químicas.

4. Resultados e Discussão

Este tópico apresenta e discute os resultados obtidos nos estudos de flotação de carbonatos fração finos (< 75 μm) em colunas de 4” e 2” polegadas e fração grossos (>75 μm) na MPP. As variáveis avaliadas foram a dosagem de coletor, de depressor e velocidade superficial de água (J_w) e de ar (J_g).

Na Figura 1 são apresentadas as curvas de recuperação de CaO *versus* a dosagem de coletor para a flotação de carbonatos da fração de finos em colunas (a) e de grossos na MPP (b).

É possível observar que o aumento na dosagem do coletor levou a um aumento na recuperação de CaO, ou seja, de minerais carbonatados, e que foi possível alcançar até em torno de 90% de recuperação no concentrado *cleaner* de flotação entre 250 - 300 g/t de coletor para os finos (Figura 1a) e cerca de 1200 g/t para as frações de grossos (Figura 1b).

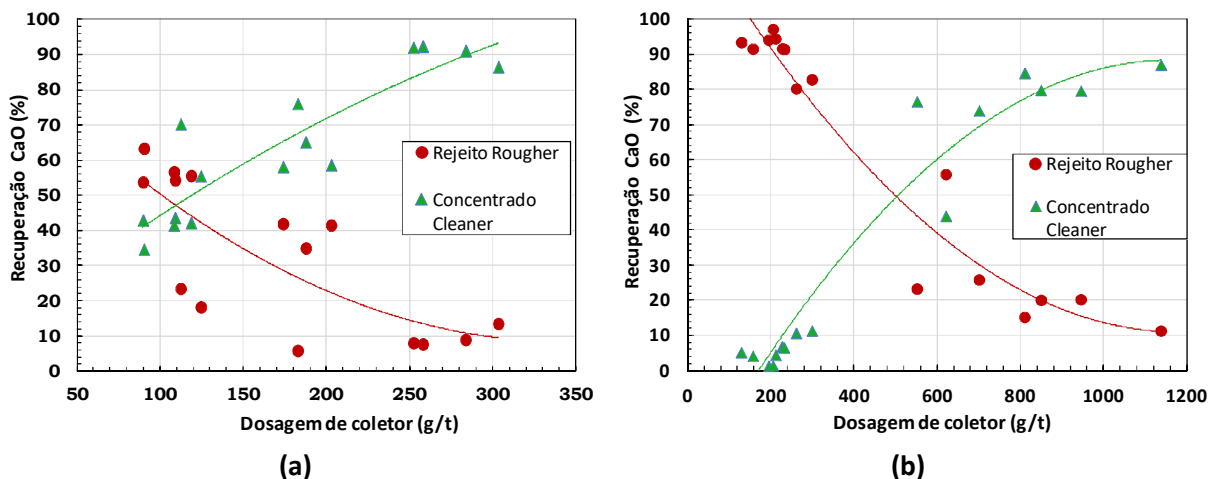


Figura 1. Curvas de recuperação de CaO *versus* dosagem de coletor. Ensaio de flotação de carbonatos *rougher/cleaner* da fração de finos em colunas (a) e fração de grossos na MPP (b).

Na Figura 2 são apresentados os resultados de recuperação de CaO *versus* teor de CaO para os fluxos de rejeito *rougher* e concentrado *cleaner* dos ensaios de flotação de carbonatos da fração de finos em colunas (a) e de grossos na MPP (b).

Observa-se que para uma recuperação de CaO entre 55% - 90% na etapa *cleaner* de flotação de finos o teor de CaO variou entre 25% - 35%. Para o fluxo de rejeito *rougher*, considerando um teor de CaO entre 12% a 15%, valor típico na planta de concentração industrial que segue para as etapas seguintes de concentração de pirocloro, a recuperação de CaO foi da ordem de 40% (Figura 2a), o que representa, portanto, a quantidade deste óxido que segue para as etapas seguintes. Para a flotação de grossos, foi obtida uma recuperação de CaO variando desde de 2% para valores de até 87% na etapa *cleaner*, com o teor de CaO variando entre 15% até 40%. Considerando um valor de teor de CaO de 15% no fluxo de rejeito *rougher*, a recuperação de CaO foi de quase 60% (Figura 2b), valor consideravelmente maior que o obtido na flotação de finos (~40%), mostrando a maior eficiência do processo de flotação em colunas da fração de finos, uma vez que uma menor quantidade de carbonatos segue para as etapas seguintes do processo.

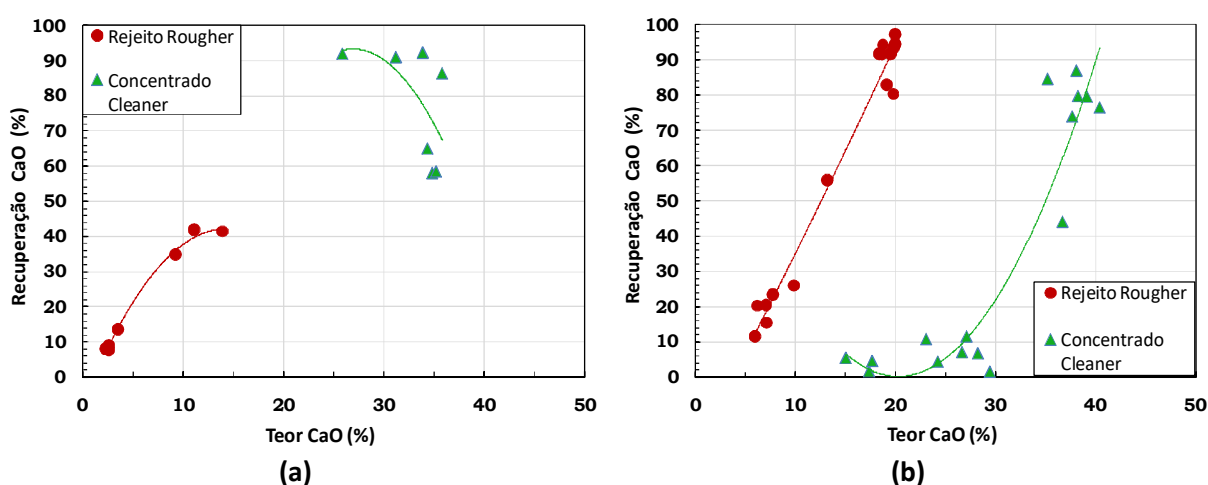


Figura 2. Curvas de recuperação de CaO versus teor de CaO. Ensaios de flotação de carbonatos da fração de finos em colunas (a) e de grossos na MPP (b).

Na Figura 3 são apresentadas as curvas de recuperação de CaO no concentrado *cleaner* final e de teor de CaO no fluxo de rejeito *rougher* versus a perda de Nb_2O_5 para o concentrado *cleaner*, que representa a recuperação deste óxido neste fluxo, dos ensaios de flotação de carbonatos da fração de finos em colunas (a) e de grossos na MPP (b).

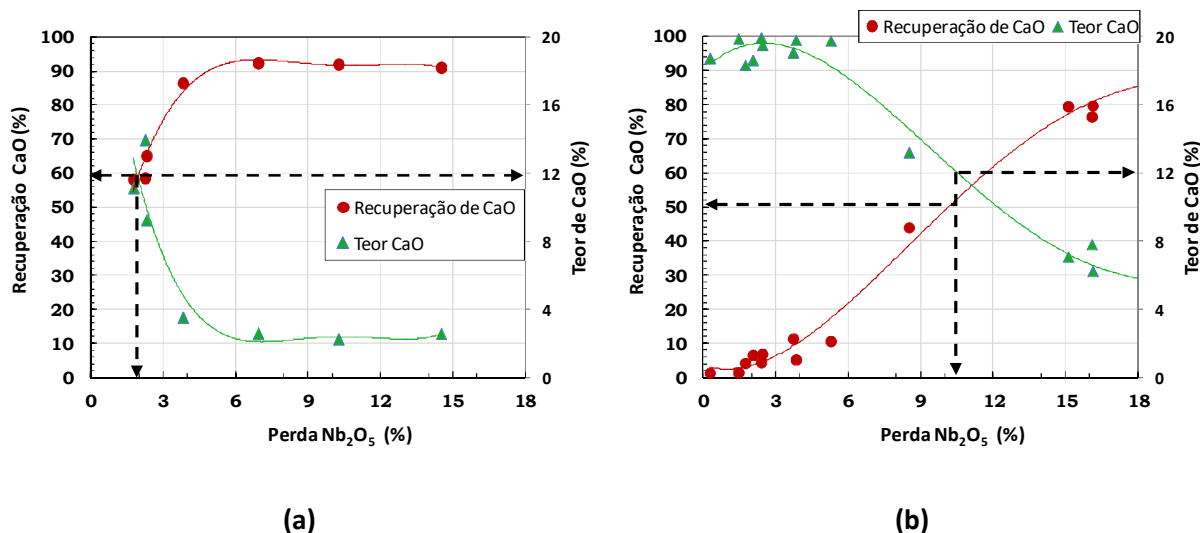


Figura 3. Curvas de recuperação de CaO no concentrado *cleaner* e de teor de CaO no fluxo de rejeito *rougher* versus a perda de Nb₂O₅ no concentrado *cleaner* dos ensaios de flotação de carbonatos da fração de finos em colunas (a) e de grossos na MPP (b).

Na Figura 3(a) é possível verificar que a perda de Nb₂O₅, é de apenas 2%, com uma recuperação de CaO no concentrado *cleaner* de 60%. Este resultado da utilização de colunas para a fração fina pode ser considerado excepcional, uma vez que a perda de Nb₂O₅ na planta de concentração industrial da Niobras fica em torno de 15% para a mesma condição de teor de CaO no rejeito *rougher*. Para a flotação em células mecânicas na MPP (Figura 3b), a perda de Nb₂O₅ ficou em torno de 11%, considerando o mesmo teor de CaO de 12% no rejeito *rougher*, e a recuperação de CaO no concentrado *cleaner* neste caso estimado em 50%.

5. Conclusão

A recuperação e o teor médio de CaO no concentrado *cleaner* final da fração fina realizada em colunas foram da ordem de 90% e 35%, enquanto que para a flotação da fração grossa realizada em células mecânicas da MPP os valores foram por volta de 85% e 40%. Considerando que os valores ponderados de partição em massa da fração fina, abaixo de 75 μm , é de 68%, a flotação global de carbonatos em circuito com configuração do tipo *rougher/cleaner* das duas frações indicaram que os teores médios de Nb₂O₅ nos concentrados finais foram da ordem de 0,3% e as perdas de Nb₂O₅ da ordem de 5,5%, para um teor de CaO no rejeito *rougher* de 12%. Nesta condição a recuperação de CaO média foi de 78% e o teor de CaO de 33,8%. Estes valores são considerados muito bons e incentivaram a realização de novos estudos de flotação de carbonatos em colunas visando à aplicação industrial.

6. Agradecimento

Agradeço ao CETEM e o CNPq por todo suporte, aos pesquisadores e amigos que trabalharam juntos nessa pesquisa.

7. Referências Bibliográficas

BULATOVIC, S. Flotation of tantalum/niobium ores. Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice. Flotation of Gold, PGM and Oxide Minerals, Elsevier B.V. 2010, v. 2, p. 111–125.

CHELGANI, S.C.; HART, B.; MAROIS, J.; OURRIBAN, M. Study of pyrochlore surface chemistry effects on collector adsorption by TOF-SIMS. Minerals Engineering 2012; 39, 71–76.

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

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

GUIMARÃES, H.N.; WEISS, R.A. The complexity of the niobium deposits in the alkaline-ultramafic intrusions Catalão I and II — Brazil. Mineração Catalão 2003, São Paulo, SP, Brasil.

MATIOLO, E.; COUTO, H.J.B.; TEIXEIRA, M.F.L.; ALMEIDA, R.N.; FREITAS, A.S. A comparative study of different columns sizes for ultrafine apatite flotation. Minerals 2019; 9(7), 391.

Caracterização mineralógica e tecnológica de cobalto como subproduto de minérios de níquel laterítico

Technological and mineralogical characterization of cobalt as byproduct in lateritic nickel ore

Edivaldo da Conceição Silva
Bolsista PCI, Técnico em química

Vivian Fernandes Moutinho
Geóloga

Reiner Neumann
Supervisor, Geólogo, D.Sc.

Resumo

Cobalto é um elemento estratégico e portador de futuro pois é imprescindível para baterias com alta densidade de carga elétrica, com consumo crescente e previsão de explosão de consumo principalmente em veículo elétricos e em acumuladores nas redes de distribuição de energia elétrica. Uma das fontes de cobalto mais importantes é como subproduto da produção de Ni em minérios lateríticos, resultantes da alteração intempérica de rochas máficas e ultramáficas. Nos processos lateríticos, Ni e Co podem ser retidos em minerais secundários diversos, não formando fases onde são predominantes. São principalmente nos óxidos e hidróxidos de Fe Mn (como goethita) e nos silicatos, como minerais dos grupos da clorita, serpentina ou esmectita. A determinação da fase carreadora de Ni e Co (e nem sempre as mesmas fases são as portadoras dos dois elementos), e a distribuição dos principais carreadores, é de extrema importância para a definição do melhor processo para a sua concentração e/ou recuperação metalúrgica. Nesta etapa de caracterização mineralógica e tecnológica a adequada preparação das amostras é delicada e especializada, e tem potencial efeito sobre os resultados, devendo estar perfeitamente sintonizada às etapas de mineralogia determinativa.

Palavras chave: cobalto, minério de Ni lateríticos, subproduto, níquel oxidado.

Abstract

Cobalt is a strategic and future-bearing element, unreplaceable for high electric density batteries whose demand is soaring for electrical vehicles and grid storage-related applications. One of the most important cobalt sources are lateritic nickel ores bearing Co, which could be recovered as a byproduct. Co might be carried by several minerals in this class of ores, mostly by oxides and hydroxides (as goethite, magnetite, chromite) and silicates as chlorite, serpentine or smectite group minerals. As the technology to recover the elements is different for each of the carriers, a detailed mineralogical and technological characterisation is required. Sample preparation might influence the results. Here we present the careful sample preparation that allowed for precise and representative results.

Key words: cobalt, lateritic Ni ore, byproduct, oxidized niquel.

1. Introdução

Cobalto é um elemento estratégico e portador de futuro pois é imprescindível para baterias com alta densidade de carga elétrica, com consumo crescente e previsão de explosão de consumo principalmente em veículo elétricos e em acumuladores nas redes de distribuição de energia elétrica. O aumento de consumo no período de 1993 a 2013 foi de 8,6% ao ano, e há projeções que situam o consumo do metal em tecnologias emergentes, que ainda não o consomem em 2013, superior à atual produção, da ordem de 130 kt (MARSCHIEDER-WEIDEMANN et al, 2016).

Uma das fontes de cobalto mais importantes é como subproduto da produção de Ni em minérios lateríticos, resultantes da alteração intempérica de rochas máficas e ultramáficas. Nos processos lateríticos, Ni e Co podem ser retidos em minerais secundários diversos, não formando fases onde são predominantes. São carregados principalmente nos óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (como goethita) e nos silicatos, como minerais dos grupos da clorita, serpentina ou esmectita (RIBEIRO et al, 2019).

A determinação da fase carreadora de Ni e Co (e nem sempre as mesmas fases são as portadoras dos dois elementos), e a distribuição dos principais carreadores, é de extrema importância para a definição do melhor processo para a sua concentração e/ou recuperação metalúrgica. Nesta etapa de caracterização mineralógica e tecnológica, a adequada preparação das amostras é delicada e especializada, e tem potencial efeito sobre os resultados, devendo estar perfeitamente sintonizada às etapas de mineralogia determinativa.

2. Objetivo

Adequada preparação das amostras, sintonizada às etapas de mineralogia determinativa. Caracterização mineralógica e tecnológica das amostras de laterita com definição da mineralogia principal e acessória, e determinação quantitativa da distribuição dos elementos de interesse (Co e Ni) pelos seus minerais portadores.

3. Material e Métodos

As amostras preparadas são da Mina de Barro Alto, Goianésia, GO, de propriedade da Anglo American Níquel. Foram amostrados o horizonte limonítico na frente de lavra (amostra Limonita C) e a pilha de acumulação do material, já que esse horizonte não pode ser processado na planta (baseada em forno rotativo) da empresa atualmente (Stockpile 1B).

A amostra foi seca, desagregada para 100% passante em peneira de 0,300 mm, e classificada seguindo série Tyler até 38 µm, adicionando-se a peneira mais fina de 20 µm. Da cabeça e de cada fração granulométrica foram retiradas alíquotas (sempre com quarteador rotativo) para análise química e por difração de raios X, e das frações também para por MEV/EDS e mineralogia automatizada (MLA).

As amostras para análise química foram moídas em moinho planetário com jarro e bolas de carvão de tungstênio por 5 minutos.

A alíquota destinada à quantificação de fases por DRX/método de Rietveld, foi moída em moinho McCrone por 10 minutos, em 12 mL de água deionizada. Após moagem, as suspensões foram descarregadas em placa de Petri de teflon, para secagem em estufa a 60°C. Depois de seca, a amostra foi retomada com auxílio da espátula plástica, desagregada por suave moagem manual num gral de ágata, montada no suporte do tipo backload (para redução de orientação preferencial) de aço, e analisada no difratômetro de raios X.

A última alíquota, de aproximadamente 5 g, foi adicionada de ~0,5 g de esferas de carbono amorfo medindo de 2 a 12 µm, misturadas manualmente até atingir uma coloração homogênea, vertidas em formas plásticas de 30 mm de diâmetro sobre papel de filtro, e recobertas com resina epóxi (Struers Epofix). O papel de filtro permite que o ar aprisionado abaixo da resina seja eliminado, sem perda de amostra e (principalmente) sem segregação dos minerais, já que não há ação mecânica. Após cura de um dia para o outro, a etiqueta é adicionada à montagem, e recoberta com uma camada de resina nacional, em quantidade ajustada para altura total do briquete da ordem de 20 mm. Após cura final, as amostras foram desbastadas em politrizes Struers Tegrapol 15 ou Tegramin 20, usando-se diamante em matriz metálica de 70 e 25 µm para correta exposição das partículas, e de 15 até 6 µm para acabar inicial da superfície. Nas mesmas politrizes foram depois polidas com suspensão de diamante de 3 e 1 µm sobre panos muito duros, para evitar a formação de relevo devido à dureza diferencial dos minerais. Entre os abrasivos de diferentes granas, e ao final do polimento, as secções polidas foram lavadas com água deionizada em banho ultrassônico.

4. Resultados e Discussão

A Figura 1 ilustra os procedimentos de secagem, classificação granulométrica e quarteamento da amostra.



Figura 1. Amostra Limonita C: após secagem (esquerda), classificação granulométrica (centro), e quarteamento (direita).

Algumas das etapas da preparação das amostras para as análises por difração de raios X são exemplificadas na Figura 2.

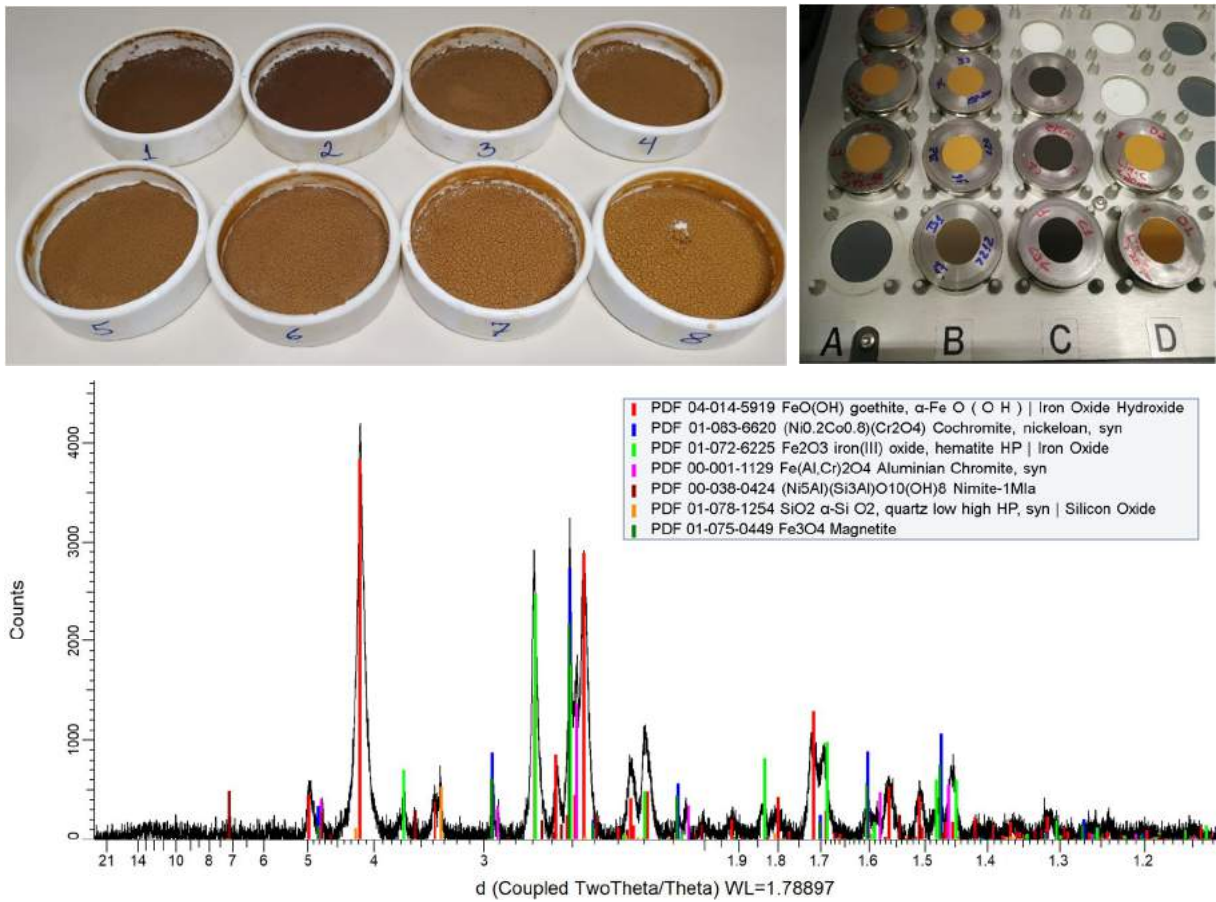
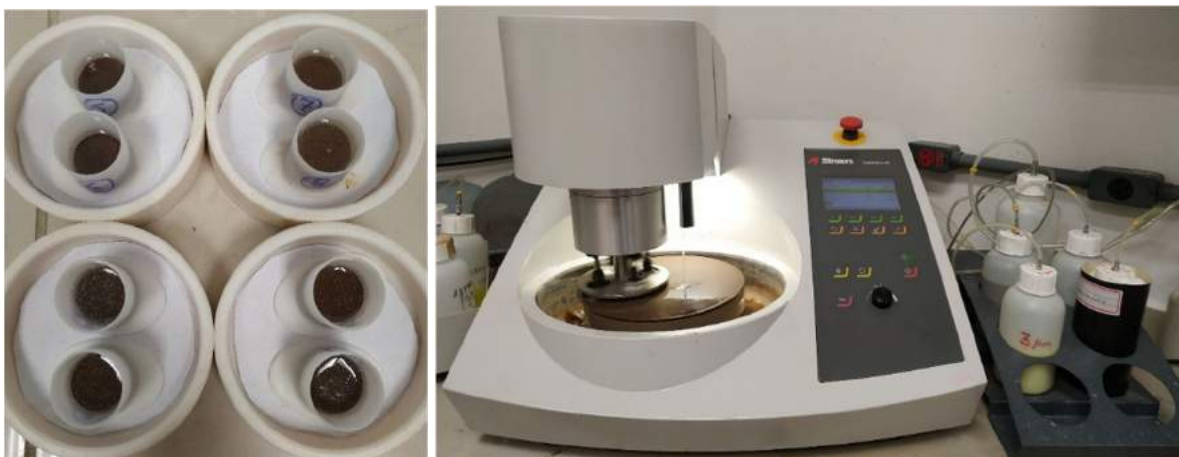


Figura 2. Etapas da preparação das amostras para DRX: amostra moída no moinho McCrone após secagem em placa de Petri de teflon (esquerda), montagem em suporte do tipo *backload* (direita), e o excelente difratograma interpretado (abaixo).

A montagem das amostras para análises em MEV/EDS, e por sistema MLA, é retratada na Figura 3.



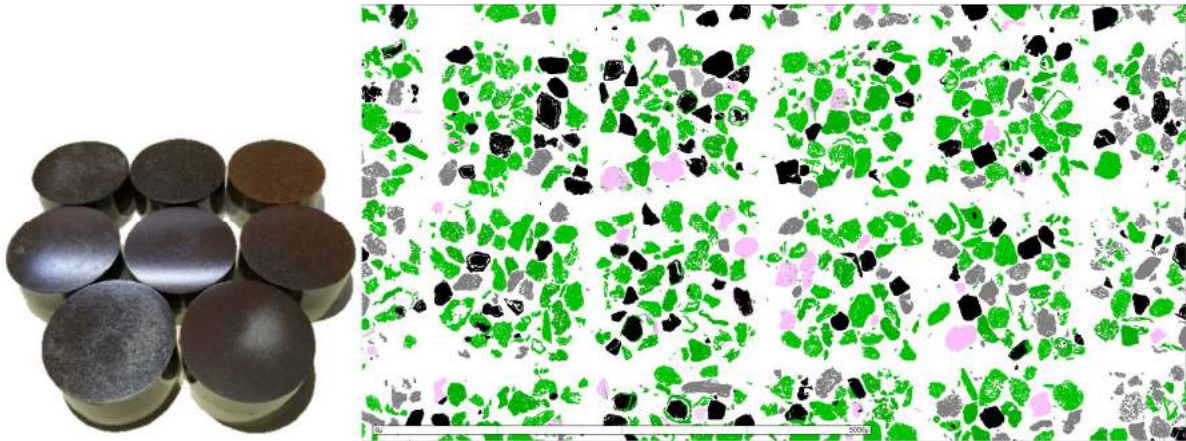


Figura 3. Etapas para preparação das amostras para MEV/EDS e MLA: embutimento em resina Epofix (sup. esquerda), desbaste e polimento (sup. direita), seções polidas prontas (inf. esquerda), e imagem MLA já processada (barra = 500 μ m, inf. direita).

5. Conclusão

A adequada preparação das amostras, muito delicada e especializada, é fundamental para uma caracterização mineralógica e tecnológica de fato útil, que deverá orientar o desenvolvimento de processos para a recuperação do cobalto como subproduto. A preparação das amostras de minério lateríticos da Mina de Ni de Barro Alto está permitindo a geração de dados de elevada qualidade, e os resultados preliminares permitem prever que os resultados serão uma contribuição importante à tecnologia de extração de níquel como elemento principal, e de Co como subproduto.

6. Agradecimento

Agradecimentos ao CETEM e ao MCTIC pela oportunidade e pela bolsa. Aos colegas do SCT pela integração, e particularmente ao técnico Josimar Firmino de Lima pelo companheirismo no dia a dia.

7. Referências Bibliográficas

ESPINOSA, A.C.T.R.1; NEUMANN, N. 2016. Caracterização tecnológica e quantificação de minério de níquel laterítico pelo método de Rietveld. In: Congr. Bras. Geol., 42, **Anais**. ISBN 978-85-99198-12-4.

MARSCHIEDER-WEIDEMANN, F.; LANGKAU, S.; HUMMEN, T.; ERDMANN, L.; TERCERO ESPINOZA, L.; ANGERER, G.; MARWEDE, M. & BENECKE, S. (2016): **Summary | Raw materials for emerging technologies 2016**. – DERA Rohstoffinformationen 28: 13 S., Berlin.

RIBEIRO, P.P.M.; NEUMANN, R.; SANTOS, I.D.D.; REZENDE, M.C.; RADINO-ROUSE, P.; DUTRA, A.J.B.; 2019. Nickel carriers in laterite ores and their influence on the mechanism of nickel extraction by sulfation-roasting-leaching process. **Minerals Engineering**, 131, 90-97.

Estudos de concentração de minérios de fosfato brasileiros

Brazilian phosphate ores concentration studies

Ernande João Alvarenga dos Santos

Bolsista PCI, Técnico em Químico, Colégio Mercúrio

Elves Matiolo

Supervisor, Engenheiro de Minas, D.Sc.

Resumo

Para melhorar o aproveitamento de rocha fosfática é fundamental o desenvolvimento de pesquisa visando otimizar os circuitos de beneficiamento de fosfato com ganga carbonatada, que apresentam dificuldades na separação por flotação devido à semelhança das suas propriedades químicas de superfície. Neste contexto, o CETEM vem desenvolvendo estudos com o minério de Santa Quitéria, composto por 39% de ganga carbonatada (calcita), visando desenvolver uma nova rota de beneficiamento. O circuito atualmente em estudo considera a retirada apenas da lama natural sem a retirada da lama oriunda da etapa de moagem (lama gerada), diferente dos circuitos atualmente empregados nas plantas industriais de concentração de apatita que fazem a retirada de ambas as frações de lama do circuito. Após a deslamagem, o circuito contempla a flotação de calcita utilizando-se um ácido óleo de coco saponificado e injeção de gás carbônico. O objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho do processo de flotação utilizando CO₂ em escala de bancada (coluna de 3") para os fluxos denominado grossos, P₈₀ de 106 µm (após moagem) e finos P₈₀ de 80 µm considerando apenas a retirada da lama natural. Os resultados mostraram que a rota de beneficiamento proposta neste trabalho, retirada apenas da lama natural e flotação com o uso de gás carbônico é uma alternativa potencial para a concentração do minério de Santa Quitéria. Os resultados obtidos para o fluxo de grossos, indicam que houve seletividade na separação entre a calcita e apatita (RCP de 1,6), e a necessidade de adicionar etapas de limpeza (*cleaner e/ou recleaner*) para reduzir a perda de P₂O₅ (<24%). Para o fluxo de finos os resultados mostraram que não houve seletividade na separação (RCP 2,1), indicando a necessidade de ajustes nos parâmetros da coluna (J_w e J_{co2}) e também testes de flotação para o fluxo de finos em célula mecânica.

Palavras chave: flotação, calcita, apatita, lama natural, gás carbônico

Abstract

In order to improve the use of phosphate rock, it is essential to develop research aimed at optimizing phosphate beneficiation circuits with carbonated gangue, which present difficulties in flotation separation due to the similarity of their surface chemical properties. In this context, CETEM has been developing studies with the Santa Quitéria ore, composed of 39% of carbonated gangue (calcite), aiming to develop a new beneficiation route. The circuit currently under study considers the removal of natural slime only without the removal of slime from the milling stage (generated slime), unlike the circuits currently used in the apatite concentration industrial plants that remove both fractions of slimes from the circuit. After desliming, the circuit includes calcite flotation using a

saponified coconut oil acid and carbon dioxide injection. The aim of this work was to evaluate the performance of the flotation process using bench scale, injecting CO₂ (3" column) for coarse fraction, P₈₀ 106 µm (after milling) and fine fraction P₈₀ 80 µm considering only removal of natural slime. The results showed that the new beneficiation route proposed in this work, taken only from natural slime and flotation with the use of carbon dioxide is a potential alternative for Santa Quitéria ore concentration. The results obtained for the coarse fraction indicate that there was selectivity in the separation between calcite and apatite (RCP 1.6), and the need to add cleaning steps (cleaner and/or recleaner) to reduce the loss of P₂O₅ (<24%). For the fines fraction the results showed that there was no separation selectivity (RCP 2.1), indicating the need for adjustments in the column parameters (Jw and Jco2) and also flotation tests for the fines fraction in a mechanical cell.

Key words: flotation, calcite, apatite, natural slime, carbonic gas.

1. Introdução

A flotação é a tecnologia mais amplamente empregada para a produção de concentrados fosfáticos. Depósitos de origem sedimentar e ígnea são tratados eficientemente por flotação quando a ganga é constituída basicamente de minerais silicatados (10-37%) e óxidos/hidróxidos de ferro (30-51%) com menos de 5% de ganga carbonatada. Entretanto, a separação entre os sais (apatita) e a ganga carbonatada (calcita/dolomita) é difícil dada a semelhança entre as propriedades químicas superficiais desses minerais (ELGILLANI e ABOUZEID, 1993, SIS e CHANDER, 2003a). O minério utilizado neste trabalho é proveniente do depósito fósforo-uranífero de Santa Quitéria (CE). Sob o ponto de vista tecnológico, o processamento do minério apresenta o desafio da separação entre calcita e apatita por flotação. O Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) foi responsável pela maioria dos estudos de processo de concentração e nos anos 80 desenvolveu a rota de flotação atualmente considerada nas avaliações econômicas do projeto, que compreende a flotação *bulk* de calcita e apatita com ácido graxo como coletor em pH alcalino, seguida de flotação de calcita utilizando H₃PO₄ como depressor de apatita (AQUINO e FURTADO, 1985). Embora este conceito seja eficiente do ponto de vista da separação entre apatita e carbonatos, o uso intensivo de ácidos inorgânicos (>15 kg/t) causa acúmulo de íons na água do processo, especialmente Ca²⁺ e PO₄³⁻ o que leva a problemas no desempenho da flotação e também ambientais.

Como alternativa o CETEM vem estudando uma nova rota de processo para o minério de Santa Quitéria que considera a retirada apenas da lama natural sem a retirada da lama gerada, seguido da flotação de calcita utilizando-se um ácido graxo de cadeia curta como coletor (óleo de coco saponificado) e injeção de gás carbônico no sistema de geração de bolhas, atuando como regulador de pH (MATIOLO et al., 2015, MELLO et al., 2018). Os estudos preliminares desenvolvidos mostram que essa tecnologia tem grande potencial de aplicação para a concentração da apatita do minério de Santa Quitéria (MATIOLO et al., 2015). E os resultados obtidos por Mello et al. (2018) mostraram que a alteração no circuito de preparação previamente à flotação do minério de Santa Quitéria levou a uma perda de 3,5% de P₂O₅ na retirada da lama natural (<10µm) na etapa de deslamagem, valor este consideravelmente inferior quando comparado com o resultado obtido por Matio

(2015) que considera a retirada da lama natural e gerada na etapa de deslamagem, levando a perda de P_2O_5 nas lamas ($<10\mu m$) de 16,5%. Considerando o circuito de processo otimizado por Mello et al. (2018), este trabalho tem por objetivo avaliar o desempenho da flotação de calcita do fluxo dos “grossos” e “finos” utilizando a coluna de 3” considerando a alteração na sequência das operações unitárias. O produto da alimentação de flotação de “grossos” é o oversize da classificação por peneiramento a $106\mu m$ seguido do processo de moagem, atingindo P_{80} de $106\mu m$, e a alimentação da flotação do fluxo de “finos” é o undersize da classificação por peneiramento a $106\mu m$ seguido da etapa de deslamagem para a retirada da lama natural ($<10\mu m$).

2. Objetivo

Avaliar, em escala bancada, o impacto desta mudança no circuito de preparação sobre o desempenho do processo de flotação de calcita através da injeção de CO_2 utilizando a coluna de 3” associada ao uso de ácido graxo de coco saponificado como coletor na flotação dos fluxos denominados de “grossos” e “finos”.

3. Materiais e Métodos

Foi utilizada uma amostra de minério proveniente do depósito de Santa Quitéria/CE. O circuito de beneficiamento proposto incluiu as etapas de britagem, moagem, deslamagem e separando os fluxos em “grossos” e “finos”. O teor dos principais óxidos no *Run of Mine* é de 18% de P_2O_5 , 48% de CaO, 8% de SiO_2 e 3% de Al_2O_3 . Neste trabalho foi utilizada a amostra que corresponde à alimentação da etapa de flotação denominado fluxo de “grossos” e “finos”. Na alimentação da flotação de “grossos” o teor de P_2O_5 é de 19%, P_{80} $106\mu m$ e a amostra apresentou 48% passante em $38\mu m$. O teor P_2O_5 no fluxo de “finos” é de 16%, P_{80} $80\mu m$ e a amostra apresentou 30% passante em $20\mu m$. O detalhamento do circuito de processo aplicado para preparação da amostra e outros dados de caracterização podem ser encontrados em Mello et al. (2018).

3.1. Estudos de flotação de calcita em coluna de 3”

Os testes de flotação em coluna de 3” foram realizados como objetivo de avaliar o desempenho da flotação em coluna *batch* com a configuração *rougher* e *rougher/cleaner* considerando amostras provenientes do fluxo de “grossos” e “finos” respectivamente. A Figura 1 apresenta o fluxograma simplificado adotado nos estudos de flotação em coluna de 3” de diâmetro interno e 1,3 m de altura, com o borbulhador do tipo tubo poroso. Para o condicionamento do ácido graxo saponificado na flotação, por cinco minutos (5 min) foi utilizado uma célula mecânica da marca DENVER, modelo D12, equipada com inversor de frequência. Previamente à etapa de flotação foi adicionado o coletor Liacid saponificado que foi condicionado por um tempo de 5 minutos. porcentagem de sólidos no condicionamento foi de 35-40% em peso para o fluxo de finos e de 50% para o fluxo de grossos. O pH da polpa foi de 8,6. Após o condicionamento, a polpa foi diluída para porcentagem de sólidos de aproximadamente 20% e alimentada à coluna de flotação de 3” e. Após o ajuste da porcentagem de sólidos, foi injetado o CO_2 através do tubo poroso (vazão de 3-5 L/min) para geração de bolhas, atingindo pH de 5,8, e a

vazão da água de lavagem foi de 300 ml/min. Durante o ensaio de flotação o afundado *rougher* foi recirculado através de uma bomba peristáltica e a flotação seguiu até a exaustão da espuma. Para o fluxo de “finos”, com fração flotada da etapa *rougher* foi realizada uma etapa *cleaner* (Figura 1).

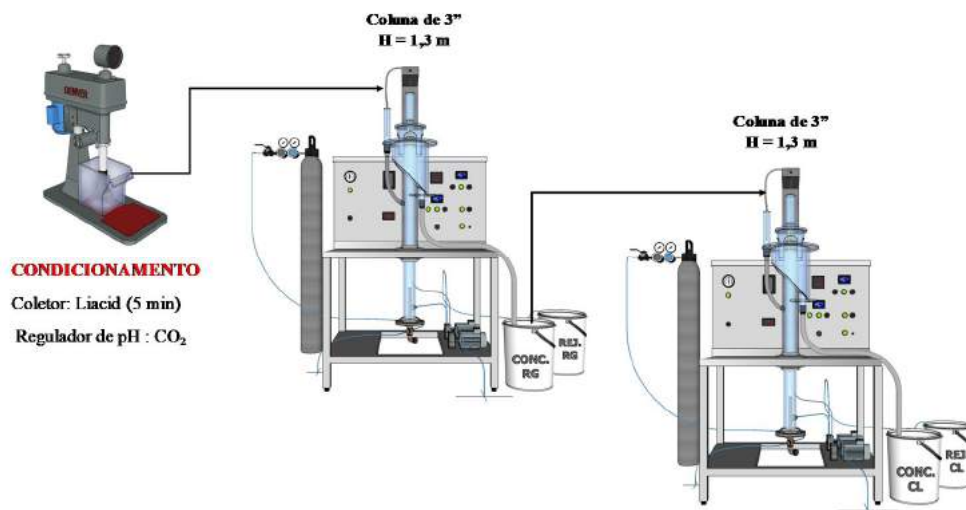


Figura 1. Fluxograma simplificado do circuito aberto empregado nos estudos de flotação *rougher/cleaner*, do fluxo finos em coluna de 3" e também empregado nos estudos de flotação considerando apenas a etapa *rougher* do fluxo de grossos em coluna de 3".

4. Resultados e Discussão

4.1. Flotação de calcita em fluxo “finos”

A Figura 2 apresenta o efeito da dosagem de coletor sabão de ácido graxo de coco para dosagem entre 50 g/t e 260 g/t sobre a recuperação em massa, perda e teor de P₂O₅ nos concentrados (flutuados) de calcita da fração “finos” do minério. Para a flotação realizada em coluna de 3" a recuperação em massa no concentrado de calcita variou entre 12% e 54%, o que corresponde a perdas de P₂O₅ entre 6% até um máximo de 58% para a dosagem de 260 g/t de coletor.

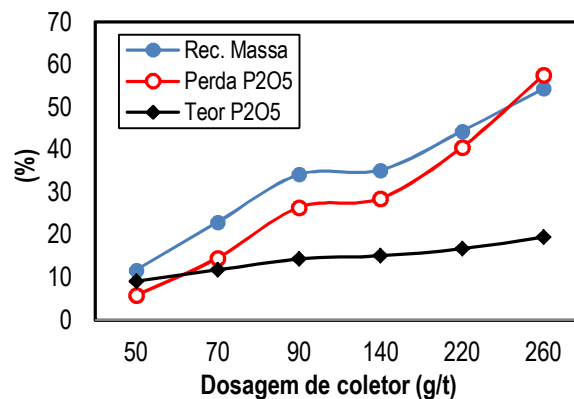


Figura 2. Efeito da dosagem de coletor sobre a recuperação em massa, perda e teor de P₂O₅.
 Configuração *rougher/cleaner*.

Observa-se que quanto maior a dosagem do coletor, maior foi a recuperação mássica e o teor de P_2O_5 e, conseqüentemente maior a perda P_2O_5 . Os resultados obtidos, dentro da faixa de dosagem de coletor testada, indicam que não foi atingido a seletividade necessária para separação entre a calcita e apatita na flotação em batelada na coluna de 3" visto que o valor alcançado de RCP foi em média de 2,1 e o teor de P_2O_5 de 12-17 % para a dosagem de 70 a 220 g/t, indicando que ainda há muito calcita remanescente no afundado.

Portanto, foi observado que os ensaios realizados em coluna de 3" para a flotação de finos não alcançaram condições otimizadas, visto que não atingiram as especificações necessárias para que o afundado de calcita fosse considerado um produto. Faz-se necessário estudos para otimizar os níveis das variáveis de processo, tais como, velocidade superficial de gás e de água de lavagem e também, acrescentar mais uma etapa de limpeza (*re-cleaner*) para, assim reduzir a perda de P_2O_5 .

4.2. Flotação de calcita fluxo "grossos"

A Figura 3 apresenta o efeito da dosagem de coletor sabão de ácido graxo de coco para dosagem entre 100 g/t e 600 g/t sobre a recuperação em massa, perda e teor de P_2O_5 no concentrado (flutuado) de calcita da fração "grossos" do minério. Observa-se que há uma tendência crescente clara, quanto maior a dosagem do coletor, maiores são a recuperação mássica e teor de P_2O_5 e, conseqüentemente, maior a perda P_2O_5 . Para a flotação realizada em coluna de 3" a recuperação mássica no flutuado de calcita variou entre 45% e 68%, o que corresponde a perdas de P_2O_5 entre 11% até um máximo de 41% para a dosagem de 600 g/t de coletor.

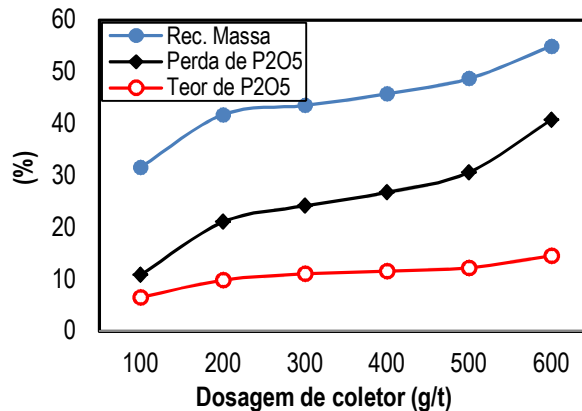


Figura 3. Efeito da dosagem de coletor sobre a recuperação em massa, perda e teor de P_2O_5 no flutuado de calcita. Configuração *rougher*. Condições fixas: $J_W = 0,11 \text{ cm.s}^{-1}$ e $J_{CO_2} = 0,73 \text{ cm.s}^{-1}$

Considerando o melhor resultado obtido na flotação em coluna (3") da fração de "grossos", relacionando recuperação metalúrgica no afundado e perda de P_2O_5 foi obtido um afundado com teor de P_2O_5 da ordem de 26,8% e uma perda de 24% no concentrado de calcita para dosagem de coletor de 300 g/t (Tabela 1). Apesar de alcançar valor de RCP no afundado de 1,6 indicando que houve a remoção de calcita, a perda de P_2O_5 para o concentrado *rougher* foi elevada, no valor de 24%. Este resultado indica que houve seletividade na separação

entre a calcita e apatita na flotação em batelada na coluna de 3" porém faz-se necessário a adição de mais uma etapa de limpeza (etapa *cleaner*) ou até de mais uma etapa de limpeza (*recleaner*), para a diminuir a perda de P_2O_5 no flutuado final.

Tabela 1. Resultados de recuperação em massa; teores de CaO, P_2O_5 , SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 fração flutuada e afundada. Configuração *rougher*.

Fluxo	Recuperação (%)		Teores (%)			
	Massa	P_2O_5	P_2O_5	CaO	SiO_2	Fe_2O_3
Afundado	56,4	75,8	26,8	43,0	12,7	2,8
Flutuado	43,6	24,2	11,1	47,6	2,9	1,1

5. Conclusão

Os resultados mostraram que a rota de beneficiamento proposta neste trabalho, retirada apenas da lama natural e flotação com o uso de gás carbônico é uma alternativa potencial para a concentração do minério de Santa Quitéria. Os resultados obtidos para o fluxo de grossos em escala bancada, utilizando a coluna de 3", indicam que houve seletividade na separação entre a calcita e apatita (RCP de 1,6), porém a perda de P_2O_5 para o concentrado *rougher* foi elevada, no valor de 24%. O que leva a necessidade de adicionar mais uma etapa de limpeza (etapa *cleaner*) ou de até uma segunda etapa de limpeza (*recleaner*), para a diminuir a perda de P_2O_5 no flutuado final. Já os resultados obtidos em coluna de 3", configuração *rougher/cleaner* em escala bancada, para a flotação de finos não alcançaram condições otimizadas, visto que não atingiram as especificações necessárias para que o afundado de calcita fosse considerado um produto, apresentando RCP de 2,1. Este resultado mostra a necessidade de realizar mais testes para otimizar os níveis das variáveis de processo da coluna, tais como, velocidade superficial de gás e de água de lavagem e também, realizar testes de flotação para o fluxo de finos utilizando célula mecânica.

6. Agradecimento

Agradeço o meu supervisor Dr. Elves Matiolo e a Engenheira Amanda Soares de Freitas pelo apoio e ao CETEM/MCTIC pela infraestrutura. Agradeço ao CNPq pela concessão da bolsa PCI e ao suporte financeiro via Projeto CT Universal (N° 426023/2016-1).

7. Referências Bibliográficas

AQUINO, J.A.; FURTADO, J.R.V. Flotação reversa aplicada ao minério fósforo-uranífero de Itataia - CE. In: **XI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, 1985, Natal - RN.

ELGILLANI, D.A., ABOUZEID, M. A-Z. Flotation of carbonates from phosphate in acidic media. **International Journal of Mineral Processing**. n. 38, p. 235-256, 1993.

MATIOLO E.; GONZAGA L.M.; GUEDES A.L. Flotação reversa com o uso de gás carbônico aplicada ao minério fósforo-uranífero de Santa Quitéria. In: **XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa**, 2015, Poços de Caldas.

MELLO, S.M.F. Estudo de otimização do circuito de beneficiamento para o minério fósforo-uranífero de Santa Quitéria. In: **XXVI Jornada de Iniciação Científica e II Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação**, 2018, Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral.

SIS, H.; CHANDER, S. Improving froth characteristics and flotation recovery of phosphate ores with nonionic surfactants. **Minerals Engineering**, v. 16, p. 587-595, 2003b.

Obtenção de terras-raras a partir do pó fosfórico de lâmpadas esgotadas

Recovery of rare earth elements from phosphor powder from depleted lamps

Fábio dos Santos Gonçalves
Bolsista PCI, Técnico em Química

Ellen Cristine Giese
Supervisora, Química, D.Sc.

Resumo

Os elementos de terras raras se tornaram essenciais como recurso tecnológico e estratégico para o avanço de diversos países. O produto da reciclagem pode apresentar um papel importante na recuperação de terras-raras para países dependentes da importação destes elementos. Recuperar elementos de terras-raras contidos nos fósforos e óxidos de lâmpadas fluorescentes esgotadas através da lixiviação sulfúrica pode ajudar a diminuir a importação. A lixiviação ácida é um processo convencional para a recuperação de terras-raras a partir dessa fonte de interesse. Para o preparo da amostra utilizada neste trabalho, foi feito o quarteamento a partir de uma amostra original fornecida por uma empresa de reciclagem de lâmpadas. A lixiviação foi realizada em meio sulfúrico. Posterior à etapa de lixiviação, as fases líquida e sólida foram separadas através de filtração à vácuo. Após o estudo do pó de lâmpada lixiviado residual, pode-se concluir que a extração dos óxidos ocorreu facilmente e os fosfatos mesmo obtendo ligações fortes também não apresentaram dificuldades com a utilização do ácido sulfúrico como agente lixiviante.

Palavras chave: lâmpadas fluorescentes, lixiviação, terras-raras.

Abstract

Rare earth elements have become essential as a technological and strategic resource for the advancement of various countries. Recycling products can play an important role in the recovery of rare earths for countries dependent on the importation of these elements. Recovering rare earth elements contained in depleted fluorescent lamp phosphors and oxides through sulfuric leaching can help to reduce imports. Acid leaching is a conventional process for the recovery of rare earths from this source of interest. For the preparation of the sample used in this work, the quartering was made from an original sample provided by a lamp recycling company. Leaching was performed in sulfuric medium. Following the leaching step, the liquid and solid phases were separated by vacuum filtration. After studying the residual leached lamp powder, it can be concluded that the extraction of oxides occurred easily and the phosphates, even obtaining strong bonds, also showed no difficulties with the use of sulfuric acid as a leach agent.

Key words: fluorescent lamps, leaching, rare-earth elements.

1. Introdução

Os elementos de terras raras se tornaram essenciais como recurso tecnológico e estratégico para o avanço de diversos países. As aplicações estão relacionadas a produtos de alta tecnologia tais como baterias de carros híbridos, telas de computadores e TVs, smartphones entre outros (WU et al. 2014).

Ao fim da vida do produto a reciclagem pode apresentar um papel importante na produção/recuperação de terras-raras para países dependentes da importação desses elementos (TUNSU et al. 2015). No Brasil, cerca de 250 milhões de lâmpadas fluorescentes são consumidas por ano e, geralmente, apenas 6% desse montante é submetido a um processo de reciclagem que consiste na separação de mercúrio, tubos de vidro, cobre e alumínio (BACILA et al. 2014). No entanto, 2% a 5% do peso total das lâmpadas consistem em pó fosfórico como material fluorescente, que contém principalmente as terras raras Y, La, Ce, Pr, Tb e Eu, além de outros metais nobres de interesse (BINNEMANS & JONES, 2014).

Para o método de reciclagem, as operações unitárias hidrometalúrgicas realizam um papel fundamental na reciclagem dos fósforos de lâmpadas fluorescentes. A lixiviação ácida é um processo convencional para a recuperação de terras-raras a partir dessa fonte de interesse. As soluções de HCl, H₂SO₄ e HNO₃ são comumente utilizados neste tipo de análise para recuperação de terras-raras (WU et al. , 2014; Li, 2010; TUNSU et al., 2014; TUNSU et al. 2016, ZHANG et al. 2013).

Innocenzi et al. (2016) como exemplo, utilizou uma solução HCl 2M para lixiviar as terras-raras existentes em fósforos de lâmpadas fluorescentes esgotadas. A extração de térbio alcançada foi de 83% tendo 90 °C como temperatura de lixiviação e 5% de densidade de sólidos.

2. Objetivo

Recuperar elementos de terras raras contidos nos fósforos e óxidos de lâmpadas fluorescentes através da lixiviação sulfúrica.

2.1. Material e Métodos

Para o preparo da amostra foi feito o quarteamento a partir de uma amostra original fornecida por uma empresa especializada no recolhimento e na reciclagem de lâmpadas fluorescentes. O Setor de Caracterização Tecnológica do CETEM – SCT foi responsável pelas análises de caracterização em Difração de Raios-X – DRX. As análises químicas foram realizadas pela Coordenação de Análises Mineraias – COAMI do CETEM (Fluorescência de raios-X – marca Última) e são apresentadas na tabela 1.

Tabela 1. Análises químicas da amostra obtidas FRX (PPC=1,5).

Espécie	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	MnO
%	10,0	1,8	3,9	37,2	20,0	0,15	0,50	20,9	0,32
Espécie	Fe ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	BaO	La ₂ O ₃	CeO ₂	PbO	F	Cl
%	0,83	1,0	0,18	0,18	0,13	0,19	0,13	0,54	0,26

3. Experimental

De acordo com a tabela 2, foi realizado um planejamento de experimentos do tipo fatorial incompleto para a lixiviação sulfúrica. A análise estatística da rota foi realizada pelo software Statistica 12[®].

Foram realizados ensaios de lixiviação sulfúrica nas concentrações variadas entre 1 e 2 molar com volume de 100ml. O reator utilizado foi o de vidro borossilicato, acoplado a condensador e termopar para medição e controle de temperatura. O teor de sólido, temperatura e tempo de ensaio variaram como mostra a tabela 2. Os testes foram feitos em placa de cerâmica de aquecimento e agitação magnética marca IKA. A agitação se manteve em 300 RPM.

Tabela 2. Planejamento de experimentos para a lixiviação sulfúrica.

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

Posterior à etapa de lixiviação, o líquido e o sólido foram separados através de filtração a vácuo. Com o auxílio de funil de Büchner, papel de filtro quantitativo previamente pesado e um kitassato. O volume do licor foi verificado com uma proveta graduada. A massa reacional foi lavada com 100 mL de água destilada e recolhida juntamente com o licor para análise química. A parte sólida foi seca em estufa (marca Odontobras) por 24h a 60°C. Por último, o resíduo sólido passou por pulverização com auxílio de grau e pistilo e enviados para análise semiquantitativas em FRX (marca Axios). Todos os ensaios ocorreram em duplicatas.

4. Resultados e Discussão

Após os ensaios as amostras sólidas foram enviadas para serem analisadas por FRX. Os resultados exibidos na tabela 3 estão em % de extração e variam entre 92-99 para P₂O₅, 0-36% para CeO₂, 20-100% para Y₂O₃, e 0-13% para La₂O₃.

De acordo com a literatura, as terras-raras do pó de lâmpada podem estar presentes sob a forma de óxido ou substituintes na rede cristalina dos fosfatos e é provável que a lixiviação dos óxidos ocorra mais facilmente devido as ligações químicas dos fosfatos serem fortes (PEELMANN et al. 2014). Como podemos observar na tabela 3 o aumento da porcentagem de extração de P₂O₅ foram seguidos pelos aumentos de extração das terras-raras.

Tabela 3. Percentuais de extração.

Testes	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	CeO ₂	Y ₂ O ₂	La ₂ O ₃
1	45.51	44.4	46.87	32.53	98.65	30.2	12.63	15	87.05	0.38
2	60.53	50	60.33	44.65	95	50.02	12.88	13	20	8.46
3	63.2	55.5	52.82	51.46	98.75	49.4	6.45	0.00	88.1	0
4	59.04	44.4	62.43	44.35	92	52.8	22.87	20	88.73	11.27
5	63.17	59.16	49.83	50.18	98.8	47.1	2.52	10.5	100	2.6
6	51.7	44.44	55.76	33.8	99.2	42.5	23.33	15.78	100	11.5
7	47.2	41.11	54.87	30.8	99.12	34	33.69	36.31	100	6.9
8	61.7	50.58	59.56	42.47	99.05	43.7	22.38	23.68	100	13.34

O ítrio por ser mais pesado tem mais facilidade em ser lixiviado. A ordem de preferência no processo de lixiviação vai do mais pesado para o mais leve: Y>Ce>La.

A terra-rara que apresentou maior resistência à extração foi o lantânio, contudo apresentou resultados relevantes na variável da temperatura durante o processo lixiviação como mostra a figura 1 (a). Com isso podemos obter o controle do lantânio extraído. As outras variáveis como concentração e tempo também se mostram importantes para o aumento do percentual de lantânio extraído.

Para os demais lantanídeos as variáveis do processo não apresentaram significância.

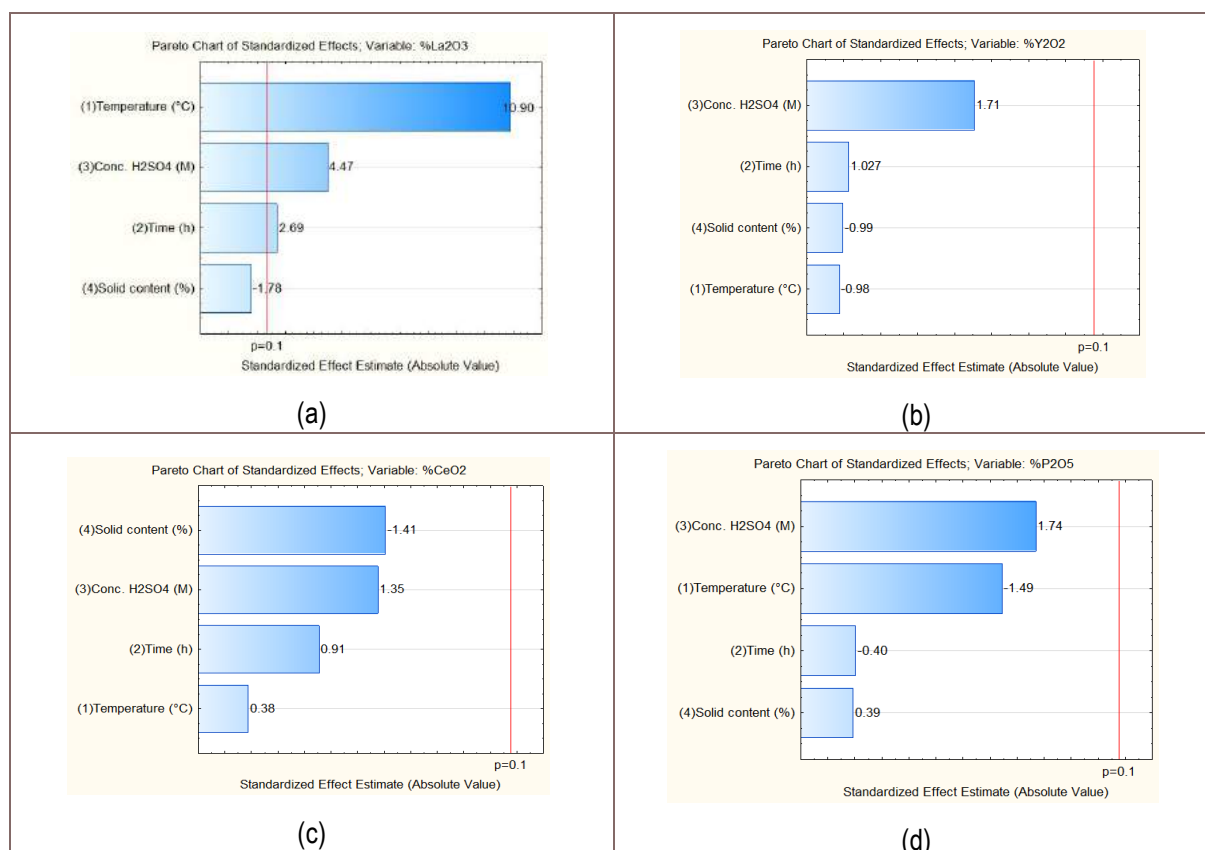


Figura 1. Diagrama de Pareto que apresenta os efeitos das variáveis: Concentração de H₂SO₄ (Conc,H2SO4), temperatura reacional (Temperature), tempo de lixiviação (Time) e razão sólido-líquido (Solid content), para lixiviação de (a) La₂O₃, (b) Y₂O₃, (c) CeO₂, (d)P₂O₅, (e)MgO, e (f)CaO. Nível de confiança de 90% (p=0.1).

5. Conclusão

O presente projeto busca recuperar terras-raras a partir do pó fosfórico de lâmpadas esgotadas. Após o estudo do pó de lâmpada, pode-se concluir que a extração dos óxidos ocorre facilmente e os fosfatos mesmo obtendo ligações fortes também não apresentaram dificuldades com a utilização do ácido sulfúrico como lixiviante.

No processo de lixiviação, as terras-raras mais pesadas tendem a ser extraídas com mais facilidade. O lantânio por ser o mais leve apresentou mais dificuldade, porém a variável da temperatura teve grande influência na extração. Com o controle dessa variável podemos futuramente controlar a extração do lantânio. O Y foi o elemento mais facilmente extraído e não mostra relevância dentro das variáveis indicando um processo de lixiviação que poderá ser otimizado para separação entre Y e La.

6. Agradecimento

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus por ter me dado saúde e capacidade para chegar até aqui, às pesquisadoras Ellen Cristine Giese e Marisa Nascimento pela disponibilidade em ensinar passando o conhecimento necessário para o desenvolvimento do trabalho. Ao CETEM pela infraestrutura laboratorial e ao programa PCI-CNPq pela bolsa concedida. Ao CNPq-SESCOOP (Nº processo CNPq 403048/2018-4) pelo financiamento do projeto.

7. Referências Bibliográficas

BACILA, Danniele Miranda; FISCHER, Klaus; KOLICHESKI, Mônica Beatriz. Estudo sobre reciclagem de lâmpadas fluorescentes. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 1, p. 21-30, 2014.

BINNEMANS, Koen; JONES, Peter Tom. Perspectives for the recovery of rare earths from end-of-life fluorescent lamps. **Journal of Rare Earths**, v. 32, n. 3, p.195-200, 2014.

GUPTA, Chiranjib Kumar; KRISHNAMURTHY, Nagaiyar. **Extractive metallurgy of rare earths**. Boca Raton: CRC Press, 2005.

INNOCENZI, Valentina et al. A hydrometallurgical process for the recovery of terbium from fluorescent lamps: Experimental design, optimization of acid leaching process and process analysis. **Journal of Environmental Management**, v. 184, n. 3, p. 552-559, 2016.

LI, Hongmei. Recovery of rare earths from phosphor sludge by acid leaching. **Chin J RareMet**, v. 34, n. 6, p. 899-904, 2010.

PEELMAN, Sebastiaan et al. Leaching of rare earth elements: past and present. *In*: EUROPEAN RARE EARTH RESOURCES CONFERENCE, 1., 2014, Milos Island, Greece. **Anais [...]**. Milos Island, Greece: EURARE, 2014. p. 446-456.

TUNSU, Cristian; EKBERG, Christian; RETEGAN, Teodora. Characterization and leaching of real fluorescent lamp waste for the recovery of rare earth metals and Mercury. **Hydrometallurgy**, v. 144-145, p. 91-98, 2014.

TUNSU, Cristian et al. T. A hydrometallurgical process for the recovery of rare earth elements from fluorescent lamp. **Sep. Purif. Technol.**, v. 161, p. 172-186, 2016.

TUNSU, Cristian et al. Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: A review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations. **Hydrometallurgy**, v. 156, p. 239-258, 2015.

WU, Yufeng et al. The recycling of rare earths from waste tricolor phosphors in fluorescent lamps: a review of processes and Technologies. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 88, p. 21–31, 2014.

ZHANG, Shen-Gen et al. Recovery of waste rare earth fluorescent powders by two steps acid leaching. **Rare Metals**, v. 32, n. 6, p. 609–615, 2013. Disponível em: <https://link-springer-com.ez106.periodicos.capes.gov.br/journal/12598>. Acesso em: 06 set. 2019.

Determinação de cloreto em amostras de água por turbidimetria e potenciometria com eletrodo íon seletivo: otimização dos parâmetros instrumentais para o método turbidimétrico

Determination of chloride in water samples by turbidimetry and potentiometry with ion-selective electrode: optimization of instrumental parameters for turbidimetric method

Fábio Silva da Costa

Bolsista de Capacitação Institucional, Técnico em Química

Maria Inês Couto Monteiro

Supervisora, Doutora em Química

Kátia de Cássia Barbosa Alexandre

Colaboradora, Licenciada em Química

Resumo

A água é hoje um dos recursos ambientais mais preciosos e escassos da humanidade e, portanto, o aproveitamento racional e a preservação dos recursos da água doce devem ser metas prioritárias para a sociedade moderna. A qualidade da água é resultante de fenômenos naturais e das atividades antrópicas. Um dos parâmetros de potabilidade da água estabelecidos pelo CONAMA é a concentração de cloreto total. A quantificação de íons cloreto em água pode ser realizada por cromatografia de íons, titulação de precipitação, turbidimetria e potenciometria com eletrodo íon seletivo. Boas recuperações (entre 101 e 112%) de Cl⁻ foram obtidas para uma amostra de água certificada analisada pelos métodos testados (turbidimetria e potenciometria com eletrodo íon seletivo). Embora a precisão (RSD ≤ 9%) de todos os resultados fosse satisfatória, os resultados obtidos por potenciometria e turbidimetria foram estatisticamente diferentes quando comparados através do Teste-*t* de Student para 95% de nível de confiança. Os estudos continuam. A quantificação de Cl⁻ por turbidimetria com adição de álcool polivinílico (PVA) à solução-amostra será testada.

Palavras chave: água, cloreto, turbidimetria, potenciometria.

Abstract

Water is today one of humanity's most precious and scarce environmental resources and, therefore, the rational use and preservation of freshwater resources must be priority goals for modern society. Water quality is the result of natural phenomena and human activities. One of the water potability parameters established by CONAMA is the total chloride concentration. The quantification of chloride ions in water can be performed by ion chromatography, precipitation titration, turbidimetry and potentiometry with ion-selective electrode. Good recoveries (between 101 and 110%) of Cl⁻ were obtained for a certified water sample analyzed by the tested methods (turbidimetry and potentiometry with ion-selective electrode). Although the precision (RSD ≤ 9%) of all results was satisfactory, the results obtained by potentiometry and turbidimetry were statistically different when compared by Student's *t*-test for 95% confidence level. The studies continue. Chloride quantification by turbidimetry with polyvinyl alcohol (PVA) addition to the sample solution will be tested.

Key words: water, chloride, turbidimetry, potentiometry.

1. Introdução

A água é hoje um dos recursos ambientais mais preciosos e escassos da humanidade e, portanto, o aproveitamento racional e a preservação dos recursos da água doce devem ser metas prioritárias para a sociedade moderna (DA VEIGA, 2005). A qualidade da água é resultante de fenômenos naturais e das atividades antrópicas. As principais fontes de contaminação através dos recursos hídricos são: esgotos de cidades sem tratamento que são lançados em rios e lagos; aterros sanitários que afetam os lençóis freáticos, defensivos agrícolas que escoam com a chuva sendo arrastados para os rios e lagos, garimpos que lançam produtos químicos, como mercúrio, em rios e córregos e as indústrias que utilizam os rios como carreadores de seus resíduos tóxicos, mostrando que tais ações trazem problemas difíceis de serem solucionados (SOUZA et al., 2016).

No Brasil, os padrões de potabilidade da água, segundo as diferentes classes, foram estabelecidos pelo CONAMA nº 20, Portaria nº 518, de 25 de março de 2004, enquanto que os padrões para efluentes líquidos foram estabelecidos na Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Um dos parâmetros estabelecidos é a concentração de cloreto total.

A quantificação de íons cloreto em água pode ser realizada por cromatografia de íons, titulação de precipitação (métodos de Mohr, Volhard e Fajans), turbidimetria e potenciometria com eletrodo íon seletivo. A cromatografia de íons é um método adequado e bastante sensível, mas se torna antieconômico quando se trata de amostras esporádicas, além de sofrer influência severa da matriz. A titulação por precipitação não é sensível o suficiente para amostras com teores de cloreto da ordem de partes por milhão. A turbidimetria e a potenciometria com eletrodo íon seletivo apresentam relativa independência em relação à matriz, são sensíveis, rápidas e de baixo custo.

2. Objetivo

O trabalho tem como objetivo comparar os parâmetros analíticos da turbidimetria e da potenciometria com eletrodo íon seletivo para a quantificação de cloreto em águas.

3. Materiais e Métodos

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. As soluções foram preparadas com água purificada (resistividade de 18,2 MΩ.cm) em um sistema de osmose reversa Elix 5 acoplado a um sistema Milli-Q Gradient, da Millipore (Molsheim, França). •Uma amostra de água certificada (CertiPUR® - Batch HC942113 da Merck) contendo vários ânions (Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) nas concentrações de 1000 mg L⁻¹ foi utilizada para a validação dos métodos testados.

Uma solução mista de álcool polivinílico (PVA) + AgNO_3 + HNO_3 foi preparada conforme o procedimento descrito por Mesquita e colaboradores (2002): uma massa de 0,0625 g de PVA foi dissolvida em água fervente, arrefecida até a temperatura ambiente, e a mistura foi transferida para um balão volumétrico de 500 mL.

Em seguida, alíquotas de 47 mL de ácido nítrico concentrado e 25 mL de nitrato de prata $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionadas. O volume foi então, completado com água e a solução foi homogeneizada.

As medidas turbidimétricas foram realizadas utilizando um espectrofotômetro UV-Vis da ThermoScientific Genesys 150 - modelo: Genesys 1xx Série: 9A5W271029, com comprimento de onda variável e células de quartzo de 1 cm de caminho óptico. O comprimento de onda utilizado foi de 420 nm. Um dosador potenciométrico automático da Metrohm e eletrodos de referência (Metrohm 60726100) e de íon seletivo (Cl^-) (Metrohm 60502120) foram utilizados para as medidas potenciométricas.

3.1. Método turbidimétrico sem adição de PVA

Uma alíquota ($\leq 5 \text{ mL}$) da amostra foi transferida para um balão volumétrico de 10mL. Em seguida, foram adicionados 3mL de HNO_3 2:1 em água e 2 mL de solução de AgNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As amostras foram mantidas no escuro por 15 minutos, e a concentração de cloreto foi determinada em um comprimento de onda de 420 nm. Um branco contendo todos os reagentes (exceto AgNO_3) e a amostra foi preparado e medido. Esse procedimento eliminou qualquer turbidez original da amostra. As concentrações de cloreto utilizadas para a construção da curva de calibração foram: 0,25; 0,50; 1,0; 2,5 e 10 mg L^{-1} .

3.2. Método turbidimétrico com adição de álcool polivinílico (PVA)

O procedimento foi semelhante ao anterior (item 3.1.). Ao invés de se adicionar solução de AgNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, foi adicionada uma solução mista contendo PVA + AgNO_3 + HNO_3 . O PVA foi adicionado para evitar a sedimentação de AgCl formado.

3.3. Método íon seletivo

Inicialmente, o valor do pH da amostra foi medido. Uma correção do valor do pH para a faixa de 3 a 4, com adição de uma solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} , foi realizada quando as amostras apresentavam valores de $\text{pH} > 4$. Após o ajuste do pH, uma alíquota (40 mL) da amostra foi transferida para um recipiente graduado de 50 mL. Uma alíquota de 0,5mL de brometo de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi adicionada, e a mistura foi então, homogeneizada. Em seguida, alíquotas de 5ml de solução de EDTA $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ e 1mL de solução de NaNO_3 5 mol L^{-1} foram adicionadas e o volume completado. A mistura foi então transferida para um becher de 100 mL, homogeneizada com uma barra magnética. Os eletrodos de referência e indicador do dosador automático foram introduzidos na mistura, com cuidado para não tocarem na barra magnética. A medida foi realizada em mV. O tempo de estabilidade foi de 10 minutos. As soluções padrão (20; 50; 100 e $200 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}^-$) utilizadas para a construção da curva de calibração continham brometo de potássio, EDTA e NaNO_3 .

4. Resultados e Discussão

4.1. Método turbidimétrico sem adição de PVA: influência do tempo de reação nas medidas de absorvância

A Figura 1 apresenta as curvas de tempo de reação versus medidas de absorvância para as soluções padrão contendo 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 mg L⁻¹ Cl⁻. Todas as curvas apresentam valores máximos de absorvância em tempos de reação que variaram de acordo com as concentrações de Cl⁻, quais sejam: 7 min (0,5 mg L⁻¹ de Cl⁻); 21 min (1,0 mg L⁻¹ de Cl⁻); 27 min (2,0 mg L⁻¹ de Cl⁻); 29 min (4,0 mg L⁻¹ de Cl⁻); 39 min (6,0 mg L⁻¹ de Cl⁻); 27 min (8,0 mg L⁻¹ de Cl⁻) e 25 min (10,0 mg L⁻¹ de Cl⁻). Os declínios das curvas foram maiores para as maiores concentrações de Cl⁻ (8,0 e 10,0 mg L⁻¹) indicando que provavelmente ocorreu sedimentação mais rápida do precipitado de cloreto de prata formado. As medidas de absorvância permaneceram constantes entre 21 e 40 min (0,5 mg L⁻¹ de Cl⁻); 33 e 53 min (1,0 mg L⁻¹ de Cl⁻); 27 e 38 min (2,0 mg L⁻¹ de Cl⁻); 35 e 45 min (4,0 mg L⁻¹ de Cl⁻) e 36 e 46 min (6,0 mg L⁻¹ de Cl⁻). Portanto, o tempo de reação de 36 min pode ser utilizado para uma curva analítica com concentrações variando entre 0,5 e 6,0 mg L⁻¹. O coeficiente de determinação (R²) encontrado para uma curva analítica (0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 e 8,0 mg L⁻¹ Cl⁻) construída com um tempo de reação de 36 min foi de 0,9963.

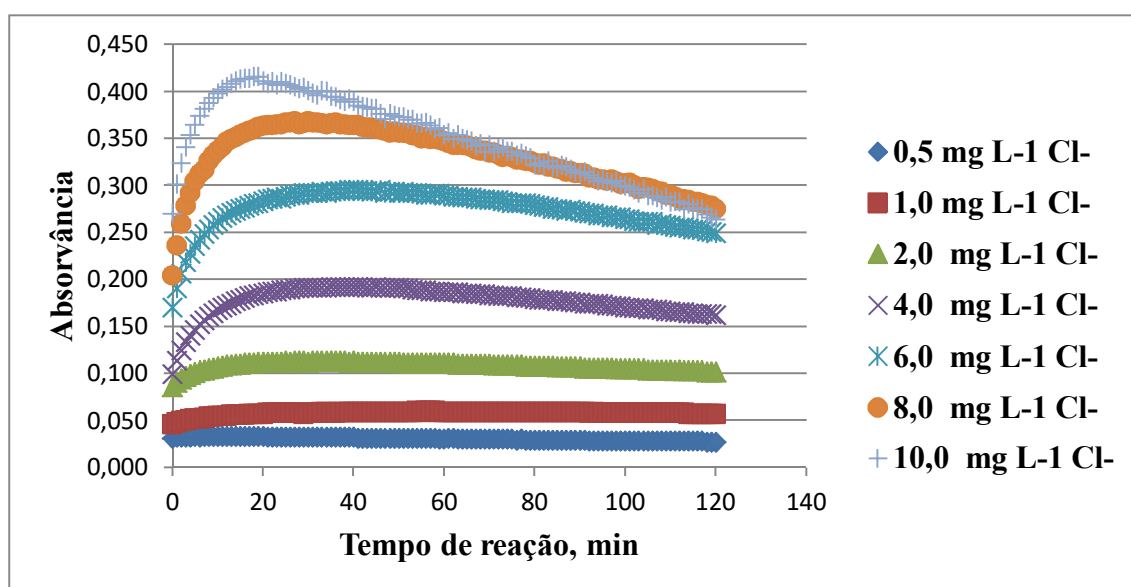


Figura 1. Influência do tempo de reação nas medidas de absorvância realizadas em 420 nm.

4.2. Método turbidimétrico com e sem adição de PVA: influência do tempo de reação nas medidas do coeficiente de determinação (R²)

A Tabela 1 apresenta os coeficientes de determinação (R²) encontrados para as curvas analíticas construídas com as seguintes soluções padrão: 0,50; 1,0; 2,0; 5,0 e 10 mg L⁻¹ Cl⁻ (Experimento 1) e 5,0; 7,5; 10, 20, 30; 40 e 50 mg L⁻¹ Cl⁻ (Experimentos 2, 3 e 4) O experimento 1 foi realizado sem PVA enquanto que os experimentos 2, 3 e 4 foram realizados com PVA. Todos os valores de R² foram satisfatórios ($\geq 0,99$). O maior valor de R² (0,9990)

foi obtido no experimento 1. Entretanto, a curva analítica se estendeu até 10 mg L⁻¹. Por outro lado, nos experimentos 2, 3 e 4, as curvas se estenderam até 50 mg L⁻¹ Cl⁻, e o maior valor de R² (0,9987) foi obtido no experimento 3. As condições do experimento 1 foram selecionadas para as análises.

4.3. Limite de quantificação experimental

Os limites de quantificação foram determinados experimentalmente. Limites de 10 mg L⁻¹ Cl⁻ (RSD = 2%, n =3) e 0,50 mg L⁻¹ Cl⁻ (RSD = 4%, n = 3) foram obtidos para os métodos potenciométrico e turbidimétrico, respectivamente.

Tabela 1. Coeficientes de determinação para as curvas analíticas construídas em diferentes tempos de reação.

Experimento	Tempo de reação (min.)	Volume (mL) solução A	Volume (mL) solução B	R ²
1	15	—	3	0,9990
2	15	2	3	0,9942
3	20	2	3	0,9987
4	20	3	2	0,9968

Experimento 1 – sem PVA; experimentos 2, 3 e 4 – com PVA; Solução A - PVA +AgNO₃ + HNO₃; solução B - HNO₃ 2:1.

4.4. Resultados analíticos

Boas recuperações (entre 101 e 112%, n = 3) de Cl⁻ foram obtidas para uma amostra de água certificada contendo 1000 ± 5mg L⁻¹ analisada pelos métodos turbidimétrico e potenciométrico. A Tabela 2 apresenta os resultados das análises de cloreto presentes em diferentes amostras de água. A precisão (RSD ≤ 9%) de todos os resultados foi satisfatória. Entretanto, os resultados obtidos por potenciometria e turbidimetria foram estatisticamente diferentes quando comparados através do Teste-*t* de Student para 95% de nível de confiança.

Tabela 2. Concentração (mg L⁻¹) de cloreto em amostras de água obtidas por potenciometria com íon seletivo e turbidimetria sem PVA (n = 3).

Amostra	Potenciometria com íon seletivo			Turbidimetria sem PVA		
	Concentração (mg L ⁻¹)	SD (mg L ⁻¹)	RSD (%)	Concentração (mg L ⁻¹)	SD (mg L ⁻¹)	RSD (%)
Água de poço artesiano em Taquara	27,1	0,5	1,8	13,3	0,2	1,5
Água da CEDAE	18	2	9	10,2	0,2	2,0
Água de lavagem de areia	4265	62	1	3710	205	0,1

SD – desvio-padrão; RSD – desvio-padrão relativo.

5. Conclusão

Boas recuperações (entre 101 e 112%) de Cl⁻ foram obtidas para uma amostra de água certificada analisada pelos métodos testados. Embora a precisão (RSD ≤ 9%) de todos os resultados fosse satisfatória, os resultados obtidos por potenciometria e turbidimetria foram estatisticamente diferentes quando comparados através do Teste-*t* de Student para 95% de nível de confiança. Os estudos continuam. A quantificação de Cl⁻ por turbidimetria com adição de PVA será testada.

6. Agradecimento

À minha orientadora, Dra. Maria Inês Couto Monteiro, ao Dr. Manuel Castro Carneiro, Andrey Linhares e Kátia de Cássia B. Alexandre pelo companheirismo e ajuda na elaboração do trabalho, ao Sr. José Antônio Pires de Mello pela confiança em meu trabalho, ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão da bolsa PCI.

7. Referências Bibliográficas

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

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

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

Influência da agregação de partículas no desaguamento de rejeitos minerais e na qualidade da água de reuso

Influence of particle aggregation on mineral tailings dewatering and water quality for reuse

Guilherme Campos Moreira

Bolsista PCI, Técnico em Química

Sílvia Cristina Alves França

Supervisora, Eng. Químico, D.Sc

Resumo

A disposição de rejeitos minerais na forma de polpa em barragens é considerada de baixo custo, porém de alto impacto ambiental. A fim de diminuir o impacto ambiental são empregadas etapas de desaguamento, como a filtração. Uma forma de auxiliar a operação de filtração é por meio da adição de polímeros floculantes, que atuam na agregação de partículas. Este trabalho estuda como diferentes dosagens de um polímero floculante influenciam na eficiência da filtração. Foi estudada uma amostra de rejeito de minério de ferro utilizando o polímero Magnafloc 5250 nas dosagens de 30, 60, 90 e 120 g/t. Na operação de filtração foi utilizado o equipamento de bancada Filtratest®, sob $\Delta p = 1$ bar. Foi observado um aumento da eficiência de filtração conforme se aumenta a dosagem de floculante, determinando-se como 60 g/t a dosagem ideal. Esta promove uma significativa diminuição do tempo de filtração, um filtrado com turbidez na faixa de 60 NTU adequada ao reuso e tortas com menor umidade, possibilitando a disposição em forma de pilhas, modo ambientalmente mais seguro do que as barragens de rejeito convencionais.

Palavras chave: filtração, floculação, rejeito mineral, disposição em pilhas.

Abstract

The disposal of mineral tailings slurries in dams is considered to be of low operational cost but with high environmental impact and. In order to decrease this impact, dewatering steps are necessary, reducing the volume of mineral tailings with a process like filtration. An auxiliary form of optimize the filtration efficiency is with the addition of flocculant polymers for particle aggregation. This work studies how different dosages of a flocculant polymer improve the filtration efficiency. Iron ore tailings were studied using Magnafloc 5250 polymer at dosages of 30, 60, 90 and 120 g/t. In the filtration operation the equipment used was the Filtratest® operating under pressure drop of 1 bar. Increased filtration efficiency was observed as the dosage of flocculant increased, determining the optimal dosage of 60 g/t. This has a significant reduction in filtration time and a filtrate with turbidity of 60 NTU, adequate to reuse. In addition, the process led to the production of cake with less moisture, which allows the dry-stacking disposal, a more environmental friendly way than conventional tailings dams.

Key words: filtration, thickened tailings, flocculation, dry stacking.

1. Introdução

Os rejeitos da mineração têm uma grande representatividade econômica, pois essa indústria gera grandes volumes de rejeito e necessita de uma alta demanda de água (Gonçalves et al., 2016). A disposição destes rejeitos é feita, em sua grande maioria, em barragens devido ao menor custo no tratamento deste resíduo. Por outro lado, há um elevado impacto ambiental e social na construção de barragens, entretanto deveria ser realizada de maneira ambientalmente sustentável (FALCUCCI e PERES, 2010).

No contexto de operações unitárias, o termo filtragem refere-se à separação de fases sólida e líquida ao conduzir a mistura (polpa) através de uma barreira, denominada meio filtrante (PEÇANHA, 2014), sendo uma das operações mais empregadas na produção de material de baixa umidade. A filtragem visa, não somente a geração de produtos com elevada concentração de sólidos, para transporte ou descarte, mas também a recuperação de água de processo (QI et al., 2011). No setor da mineração utilizamos a filtragem com formação de tortas. Assumindo como hipóteses uma pressão positiva constante na polpa e a incompressibilidade da torta, é possível utilizar um modelo matemático para caracterizar a influência da pressão aplicada, da resistência do meio filtrante e da resistividade da torta na vazão de filtrado, conforme Equação 1.

$$\frac{dt}{dV} = \frac{\mu\alpha C_s}{A^2(-\Delta p)} V + \frac{\mu}{A(-\Delta p)} R_m \quad (1)$$

Onde, $\frac{dt}{dV}$ é o inverso da variação de volume de filtrado ao longo do tempo (s/m^3), A é a área do filtro (m^2), ΔP é a queda de pressão (Pa), μ é a viscosidade do filtrado (Pa.s), α é a resistência específica da torta (m/kg), C_s é a concentração de sólidos (kg/m^3) e R_m é a resistência ao meio filtrante (kg/m^2).

A integração e a divisão pelo volume, possibilitam obter uma equação em função volume de filtrado (m^3) e o tempo (s), conforme representado na Equação 2.

$$\frac{t}{V} = \frac{K_p}{2} V + B, \text{ onde } \frac{K_p}{2} = \frac{\mu\alpha C_s}{A^2(-\Delta p)} \text{ e } B = \frac{\mu}{A(-\Delta p)} R_m \quad (2)$$

Desta forma é possível plotar um gráfico de t/V versus V obtendo uma reta com coeficiente angular $\frac{K_p}{2}$ e com coeficiente linear B .

Para medir a produtividade da operação da filtragem foi utilizado a Taxa Unitária de Filtragem, ou TUF ($\frac{t}{m^2 h}$), consistindo na massa produzida (massa seca) em relação à área filtrante, por hora (ORSINE, 2014). E pode ser descrita segundo a Equação 3.

$$TUF = \frac{M_S}{(A \times F_e) \times \frac{3600}{t}} \times 10^{-3} \quad (3)$$

Onde, M_S é a massa da torta seca (kg), A é a área do filtro (m^2), t é o tempo final da filtragem de bancada (s), 3600 é a correção para o tempo em horas e F_e é o fator de *scale-up* adotado como 0,8 (ORSINE, 2014).

As partículas finas têm elevada influência na eficiência da filtração devido ao seu tamanho reduzido, cargas de superfície e o elevado valor de área superficial, tornando a separação das fases difícil e extremamente lenta, o que pode, em alguns casos, inviabilizar a filtração em processos industriais (FRANÇA et al., 2018). Uma solução é utilizar uma etapa de agregação destas partículas com o auxílio de coagulantes ou polímeros floculantes, aliadas à filtração possibilitando um aumento na eficiência da separação sólido-líquido, a obtenção de tortas com baixo teor de umidade, para disposição em barragens, e a recuperação de água com baixos valores de turbidez, para reutilização no processo (FRANÇA e MASSARANI, 2018).

As operações de desaguamento produzem rejeitos de menor umidade e, conseqüentemente, menor risco às estruturas de disposição, menor susceptibilidade à liquefação e a rupturas; menor potencial de contaminação das águas subterrâneas e maior facilidade de aceleração dos procedimentos de reabilitação das áreas degradadas (PORTES, 2013).

A escolha do polímero floculante é uma etapa de grande importância na produção de flocos com tamanho e estrutura (quantidade de água agregada) adequados às operações subsequentes de desaguamento, além de possibilitar o reuso da água nas etapas de lavra e processamento mineral (REZENDE NETO et al., 2015).

Um estudo sobre as operações de agregação de partículas e desaguamento (espessamento e filtração) do rejeito floculado faz-se necessário, de forma a avaliar como a dosagem de polímero floculante em relação ao minério influencia na filtrabilidade do rejeito.

2. Objetivo

Estudar a influência de um polímero floculante na agregação de partículas de polpas minerais, usando a melhoria na eficiência da filtração para produção de tortas com baixos teores de umidade e filtrado com turbidez adequada ao reuso da água. A eficiência do processo será avaliada por meio das variáveis: resistência específica da torta (α), resistência do meio filtrante (R_M), umidade da torta, TUF e turbidez do filtrado.

3. Material e Métodos

Utilizou-se uma amostra de rejeito de minério de ferro, com um teor de sólidos médio de 36%, proveniente de uma usina de beneficiamento que produz *pellet feed*. O polímero floculante utilizado foi o Magnafloc 5250 (BASF), de caráter aniônico e recomendado pelo fabricante como ideal para rejeitos de minério de ferro.

3.1. Preparo da amostra

A etapa de agregação de partículas foi realizada para diversas dosagens do polímero Magnafloc 5250 no equipamento *jar test*. A polpa foi agitada por 3 min para homogeneização e subsequente adição do polímero floculante nas dosagens de 30, 60, 90 e 120 g/t. Conservou-se o sistema por 1 min sob agitação de 300 rpm e

por mais 2 min a 150 rpm. A polpa floculada foi vertida para o espessador, onde permaneceu livre de perturbações por 5 horas. Para cada dosagem de floculante estudada, obteve-se um rejeito espessado, que foi submetido, posteriormente, à operação de filtração.

3.2. Ensaio de filtração

A etapa de filtração foi realizada no equipamento Filtratest® (Figura 1), da empresa Bokela, com área de filtração fixa de 19,63 cm² (19,63 x 10⁻⁴ m²). Como parâmetros operacionais foi utilizada queda de pressão (Δp) de 1 bar e o meio filtrante 4520-T, multifilamentado, termofixado e de polipropileno (Remae), com permeabilidade ao ar com 1/2" C.A. na faixa de 1,5 – 5 m³/min/m².

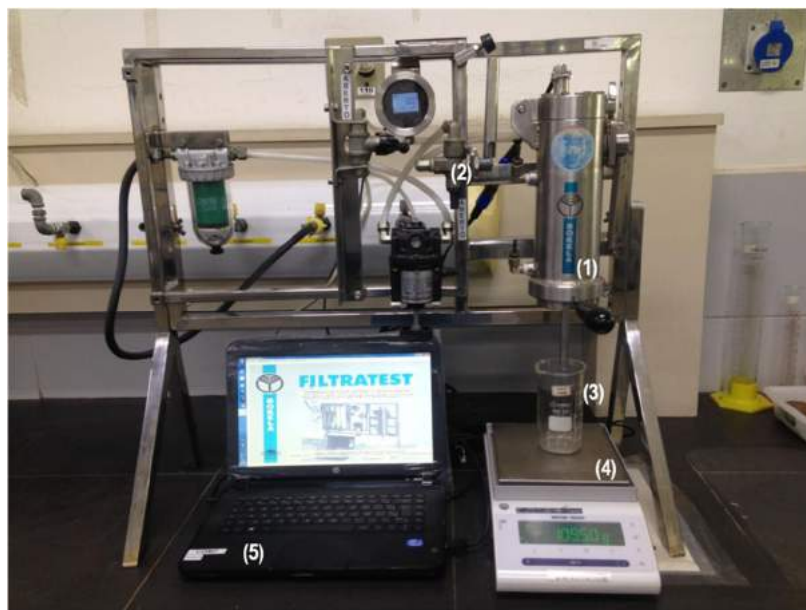


Figura 1. Montagem do equipamento Filtratest® com o compartimento de filtração (1), alimentação de ar comprimido (2), recipiente de coleta de filtrado (3), balança (4) e computador com software para aquisição de dados (5).

O sedimento espessado foi alimentado no compartimento de filtração (1). Após a vedação do compartimento, iniciou-se a alimentação do ar comprimido (2) para promover a queda de pressão desejada, 1 bar. Ao detectar a queda da primeira gota de filtrado no recipiente (3) posicionado sobre a balança (4), o tempo de filtração começou a ser contabilizado e a interrupção se deu no momento em que o peso de filtrado registrado no software (5) permaneceu constante. Os experimentos foram realizados em triplicata, para cada sedimento avaliado.

As variáveis medidas foram o tempo de filtração, peso do filtrado, umidade final da torta (por secagem) e turbidez do filtrado (turbidímetro Hach 2100P). Montou-se o gráfico t/V (s/m³) versus V (m³), obtendo o coeficiente angular $\frac{K_p}{2}$, e o coeficiente linear B para cada ensaio de filtração, conforme Equação 2.

4. Resultados e Discussão

Os resultados da filtragem são apresentados por meio das curvas mostradas na Figura 2. Por meio destas curvas foi possível obter os coeficientes das retas ($\frac{K_p}{2}$ e B) e determinar a resistência específica da torta (α) e a resistência do meio filtrante (R_m) para cada condição implementada. A média dos parâmetros obtidos para a operação de filtragem, umidade da torta e turbidez do filtrado são apresentados na Tabela 1.

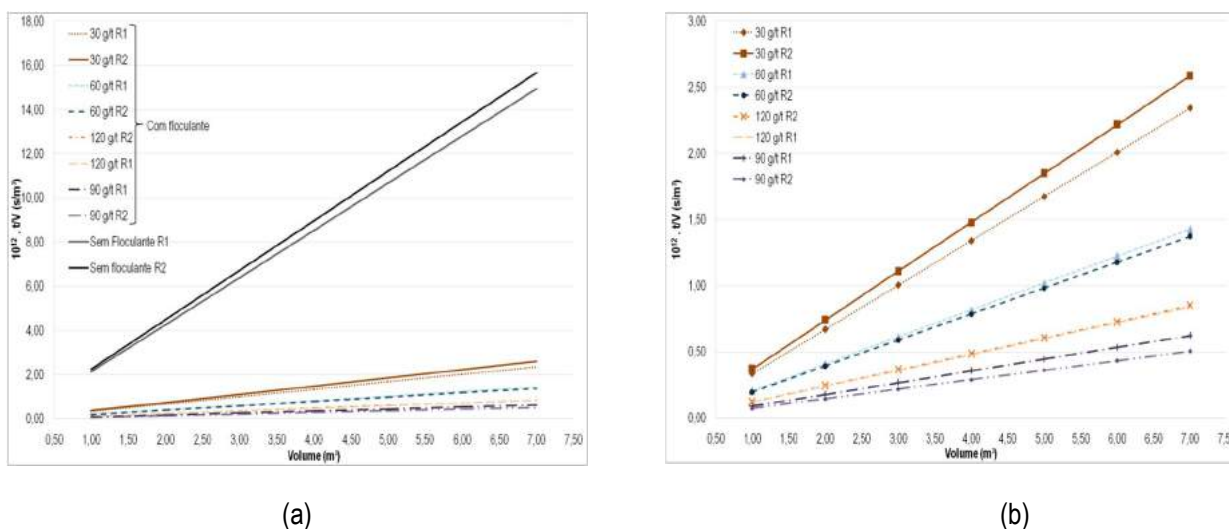


Figura 2. Curvas de filtragem para rejeitos espessados de minério de ferro (a) com e sem floculante e (b) detalhe das curvas com polpas floculantes de 30, 60, 90 e 120 g/t.

Tabela 1. Parâmetros obtidos nos ensaios de filtragem com polímero floculante.

Dosagem do floculante (g/t)	C_s (kg/m ³)	α x 10 ¹¹ (m/kg)	R_m x 10 ¹¹ (kg/m ²)	Umidade da torta (p/p, %)	Turbidez filtrado (NTU)
	765	24,41 ± 0,56	11,53 ± 1,26	12	6770
30	629	4,81 ± 0,35	3,56 ± 2,94	18	311
60	632	2,73 ± 0,11	4,71 ± 1,00	18	74
90	628	1,11 ± 0,18	7,01 ± 0,39	18	291
120	611	1,70 ± 0,04	6,41 ± 0,28	20	63

A adição de Magnafloc 5250 à polpa mineral aumenta a filtrabilidade do rejeito, mostrando que para um mesmo volume de rejeito espessado, aquele sem floculante leva um tempo 4 vezes maior para filtrar que o rejeito com a menor dosagem de floculante. A eficiência da filtragem acompanha diretamente o aumento da dosagem de floculante, conforme visto nas curvas de 30, 60 e 90 g/t. Para o rejeito floculado com 120 g/t de polímero, a curva de filtragem indica uma inversão de tendência; possivelmente, devido ao floco formado apresentar um maior volume, logo uma maior quantidade de moléculas de água aprisionadas na sua estrutura, o que diminui a eficiência de separação sólido-líquido.

Utilizando as variáveis de umidade da torta e turbidez do filtrado, apresentados na Tabela 1, podemos notar que a torta do rejeito de minério de ferro obtida sem floculante apresenta a menor umidade, porém o filtrado possui uma turbidez de 6770 NTU; para as dosagens de 30 e 120 g/t, os valores de turbidez do filtrado foram de 311 e 63 NTU, respectivamente, evidenciando a influência positiva do polímero nesta variável operacional.

Os ensaios com 30, 60 e 90 g/t apresentaram valores iguais de umidade na torta, porém distinguem-se ao comparar a turbidez do filtrado obtido. Esta apresenta uma tendência de diminuição, conforme a dosagem do floculante aumenta, indicando uma melhor agregação. Para a torta formada com adição de 120 g/t de polímero, obteve-se maiores valores de umidade quando comparada às outras dosagens, o que pode estar relacionado à maior quantidade de moléculas de água aprisionadas no floco e maior viscosidade do filtrado, devido à maior quantidade de polímero adicionado. Já o baixo valor de turbidez demonstra que a agregação das partículas foi mais eficiente.

A taxa unitária de filtração (TUF) foi calculada utilizando as variáveis descritas na Equação 3 e seu resultado foi apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Taxa unitária de filtração e tempo de desaguamento para estudo da influência da concentração do polímero Magnafloc 5250 na filtração.

Dosagem do Floculante (g/t)	Taxa Unitária de Filtração (t/m ² /h)	Desaguamento para etapa de filtração (%)
0	0,35 ± 0,06	46
30	1,38 ± 0,52	51
60	1,00 ± 0,14	51
90	0,73 ± 0,18	52
120	0,85 ± 0,35	49

É possível identificar que a utilização de um polímero floculante acarreta no aumento da TUF, quando comparado ao sem floculante, porém a TUF diminuiu conforme a dosagem de floculante aumenta. Isto ocorre porque a viscosidade do filtrado é aumentada devido à presença de maior concentração do floculante; além disso pode ter alguma influência no aumento da resistência do meio filtrante (R_m), evidenciado na Tabela 1.

5. Conclusão

A eficiência da etapa de filtração está intimamente ligada à presença de partículas finas, influenciando no tempo de filtração e na turbidez do filtrado. A adição de polímeros floculantes causa diminuição expressiva no tempo de filtração e aumento na qualidade do filtrado obtido, porém nota-se um ligeiro aumento na umidade da torta. A etapa de filtração foi responsável pelo desaguamento médio de cerca de 50% da água contida no rejeito espessado.

A torta obtida no ensaio sem floculante apresentou menor umidade (12%), porém o tempo necessário para filtração chega a ser 4 vezes maior que o tempo de filtração do rejeito floculado com 30 g/t de polímero, cuja

torta continha umidade de 18%. Em termos de TUF, obteve-se um aumento de 0,35 para 1,38 t/m².h com o uso da menor dosagem de polímero.

O polímero Magnafloc 5250 com uma dosagem de 60 g/t apresentou a melhor resposta dentre os parâmetros avaliados: tempo de filtração, taxa unitária de filtração (TUF), umidade da torta e turbidez do filtrado. Este equilíbrio possibilita a aplicação de uma dosagem média de floculante que removerá cerca de 50% da água contida no rejeito espessado na etapa de filtração, num tempo 3 vezes menor do que para o desaguamento da polpa sem floculante.

6. Agradecimento

Gostaria de primeiramente agradecer pela oportunidade dada a mim pelo CNPq. Agradeço também a minha supervisora Sílvia C.A. França, a bolsista PCI Bruna Trampus e ao servidor Caio Moura.

7. Referências Bibliográficas

FRANÇA, S.C.A, MASSARANI, P. **Separação sólido-líquido**. In: LUZ, A.B. et al. Tratamento de Minérios. 6 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 6ª Ed; CETEM/MCTIC, Rio de Janeiro, p. 597-626, 2018.

FALCUCCI, A.; PERES, A.E.C. **Abordagem prática para o uso de pastas minerais como forma de disposição de rejeitos**. In: Acervo da 6ª Edição do Congresso Brasileiro de Mina a Céu Aberto, Belo Horizonte-MG, 2010.

FRANÇA, S.C.A. **Desaguamento de rejeitos minerais para aplicação de métodos de disposição alternativos às barragens de rejeitos convencionais**. In: FRANÇA, S.C.A, Série Tecnologia Ambiental 102, RJ, Brasil; CETEM/MCTIC, Rio de Janeiro, 2018.

GUIMARÃES, N.C., **Filtração de rejeitos de minério de ferro visando a sua disposição em pilhas**. Belo Horizonte: UFMG, 2011. (Dissertação de Mestrado)

GONÇALVES, A.A.G., GADELHA, T.S. e FRANÇA, S.C.A. **Avaliação operacional da filtração de rejeitos floculados**. XXIV Jornada de Iniciação Científica do CETEM, CETEM/MCTIC, Rio de Janeiro, 2016.

ORSINE, N.M., **Definição de tecnologias para desaguamento de ultrafinos ricos de minério de ferro uma aplicação na Vale Carajás – Pará, Brasil**, Porto Alegre: UFRS, 2014 (Dissertação de Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais),

PEÇANHA, P.R. **Sistemas Particulados: operações unitárias envolvendo partículas e fluidos**. 6 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 1ª Ed; CETEM/MCTIC, Rio de Janeiro, p. 262-278, 2014.

PORTES, A.M.C. **Avaliação da disposição de rejeitos de minério de ferro nas consistências polpa e torta**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

QI, Y., THAPA, K.B., HOADLEY, A.F.A. **Application of filtration aids for improving sludge dewatering properties –A review**. In: Chemical Engineering Journal, 2011, v. 58, p.373 - 384.

REZENDE NETO, M.C., FERREIRA, K.C., OLIVEIRA, M.S.M., VALADÃO, G.E.S. **Obtenção de pastas minerais a partir do espessamento de lamas provenientes de processamento fosfático**. HOLOS, v. 7, p. 148-155, 2015.

Determinação de FeO e Fe₂O₃^{total} em amostras de minério de ferro por espectrometria de fluorescência de raios X

Determination of FeO and Fe₂O₃^{total} in iron ore samples by X-ray fluorescence spectrometry

Jaqueline Veloso de Oliveira
Bolsista PCI, Técnica em Química

Arnaldo Alcover Neto
Supervisor, Geoquímico, D.Sc.

Lucas Barros Maia
Colaborador, Químico

Resumo

Diferentes materiais de referência certificados (MRCs) e amostras de minerais, concentrados e minérios de ferro foram analisados por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) nas condições instrumentais de rotina do laboratório de FRX do CETEM. As emissões $\text{FeK}\beta_5$ e $\text{FeK}\beta_{1,3}$, respectivamente localizadas em 7,06 e 7,1 keV no espectro de FRX foram avaliadas e correlacionadas com as frações mássicas de FeO e $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$. Fraca correlação inversa ($R^2 = -0,560$) foi encontrada entre as razões $\text{FeK}\beta_5/\text{FeK}\beta_{1,3}$ e $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$. No entanto, uma forte correlação inversa ($R^2 = -0,972$) foi obtida entre as intensidades do pico referente à excitação $\text{FeK}\beta_{1,3}$ e as frações mássicas de FeO menores que 20%. O estudo terá continuidade utilizando um maior número de amostras e com a obtenção de espectros de FRX de melhor qualidade através da diminuição do passo do goniômetro e aumento do tempo de contagem por passo. Também, a mineralogia das amostras estudadas será avaliada quantitativamente.

Palavras chave: FeO, FRX, minérios de ferro, minerais de ferro, concentrados de ferro.

Abstract

Different certified reference materials (MRCs) and samples of iron minerals, concentrates and ores were analyzed by X-ray fluorescence spectrometry (FRX) under the routine instrumental conditions of CETEM's FRX laboratory. $\text{FeK}\beta_5$ and $\text{FeK}\beta_{1,3}$ emissions, respectively located at 7.06 and 7.1 keV in the FRX spectrum were evaluated and correlated with the FeO and $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$ mass fractions. Weak inverse correlation ($R^2 = -0.560$) was found between $\text{FeK}\beta_5 / \text{FeK}\beta_{1,3}$ and $\text{FeO} / \text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$ ratios. However, a strong inverse correlation ($R^2 = -0.972$) was obtained between peak intensities for $\text{FeK}\beta_{1,3}$ excitation and FeO mass fractions lower than 20%. The study will continue using a larger number of samples and with obtaining better quality FRX spectra by decreasing the goniometer step and increasing the counting time per step. Also, the mineralogy of the studied samples will be quantitatively evaluated.

Key words: FeO, FRX, iron ores, iron minerals, iron concentrates.

1. Introdução

A análise quantitativa de fases minerais constituintes de minérios de ferro é importante para avaliar a qualidade do mesmo, e principalmente, para controlar as misturas na produção de *sinter feed* de boa qualidade (TAKEHARA *et al*, 2009). Os principais minerais portadores de ferro no minério de ferro são goethita (FeOOH), hematita (Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄ ou Fe₂O₃.FeO). Nos minérios de ferro brasileiros, a hematita é geralmente a fase predominante. A quantificação de fases em minérios de ferro pode utilizar uma série de técnicas como microscopias ótica e eletrônica de varredura, difração de raios X quantitativa (Rietveld), espectroscopias Mössbauer e Raman e análises térmicas e químicas.

Dentre os três principais minerais portadores de ferro em minérios de ferro, a magnetita é o único que tem ferro ferroso na sua estrutura. Essa característica particular permite que com a quantificação de Fe(II) na amostra, a magnetita também possa ser quantificada, já que é relativamente comum, esse mineral ser a única fase portadora de Fe(II) no minério.

No caso da análise da amostra total (*bulk analyze*), a técnica convencionalmente utilizada para a quantificação de Fe(II) em amostras geológica é a titulometria. Entretanto, essa técnica é laboriosa e consome muito tempo do analista. Embora o fato de que o estado de oxidação de um elemento na estrutura cristalina afete a posição e a intensidade de suas linhas características de emissão no espectro de raios X seja conhecido desde as décadas de 50-60, somente em 2010 foi proposto um método para a quantificação de Fe(II) em amostras de material geológico por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) (FINKELSHEIN and CHUBAROV, 2010; CHUBAROV and FINKELSHEIN, 2010).

Dos mais de 30 níveis de energia de transições possíveis na estrutura eletrônica do átomo de ferro (<http://www.nist.gov/pml/data/index.cfm>), apenas duas transições foram caracterizadas como passíveis de serem correlacionadas com o estado de oxidação do Fe por FRX por dispersão de comprimento de onda (WD FRX). Albee and Chodos (1970) demonstraram em estudos de emissão de FRX gerados por excitação por feixe de elétrons em microsonda eletrônica que as intensidades das linhas de emissão L $\alpha_{1,2}$ and L β são correlacionáveis à relação Fe(II)/Fe(III) presente na fase mineral analisada. Trabalhando com WD FRX em amostra total, Finkelshtein e Chubarov (2010) e Chubarov e Finkelshtein (2010 e 2015) demonstraram que as emissões na transição K β_5 /K $\beta_{1,3}$ são as mais adequadas para a correlação inversa da razão FeO/Fe₂O₃^{total} em amostras de rochas ígneas. Esses autores observaram uma forte correlação inversa entre as intensidades de emissão das transições K–M₄,M₅ (linha FeK β_5 , E = 7.108 keV) / K–M₂,M₃ (linha FeK $\beta_{1,3}$, E = 7.058 keV) e a relação FeO/Fe₂O₃^{total}. Estes autores encontraram erros inferiores a 10% em amostras de materiais de referência certificados (MRC) de rochas ígneas contendo teores de FeO > 1,5%, semelhantes àqueles obtidos no método tradicional de quantificação de Fe(II) por titulometria. No entanto, ressaltaram que erros de mais de 50% foram obtidos em MRCs de rochas ígneas alcalinas. Por fim, eles propuseram a utilização do método para a classificação de rochas ultrabásicas, básicas, intermediárias e ácidas.

Dentro desse contexto, o presente trabalho teve como objetivo aplicar o método desenvolvido pelos pesquisadores Chubarov e Finkelshtein em amostras de minério de ferro, buscando uma ferramenta a mais, porém rápida e precisa, para a quantificação de Fe(II) em amostras de minério de ferro e correlatas como por exemplo, *sinters* de minério de ferro.

2. Objetivo

O presente trabalho visa utilizar a técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WD FRX) para a quantificação de Fe(II), e gerar dados úteis à quantificação de magnetita em amostras de minério de ferro e correlatas. O método de trabalho foi baseado nos estudos já realizados por Chubarov e Finkelshtein, descrito nas suas publicações de 2010 e 2015. O princípio do método é baseado nas radiações emitidas por transições eletrônicas que ocorrem nas camadas K, que são observadas no espectro de fluorescência de raios X, especificamente nas intensidades das linhas de transições $\text{FeK}\beta_5$ e $\text{FeK}\beta_{1,3}$ para determinação concentração de FeO(II), baseada na boa correlação negativa obtida entre as relações $\text{FeK}\beta_5/\text{FeK}\beta_{1,3}$ e $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$.

3. Material e Métodos

O equipamento utilizado para as medições foi um espectrômetro de fluorescência de raios X da PanAnalytical, modelo Axios Max com dispersão de comprimento de onda (WD) com tubo de ródio a 4 kW, operado nas condições padrões de rotina do laboratório de FRX do CETEM, com voltagem de 50 kV, corrente de 60 mA, passo do goniômetro de 0,05 graus 2θ e tempo de contagem por passo de 0,25 s. Um cristal de LiF (220) foi empregado como monocromador para captura das radiações de interesse do projeto.

Foram analisadas as emissões relativas às transições de linhas de excitação de $\text{FeK}\beta_{1,3}$ ($E = 7.058$ keV) característica da transição de linhas $K-M_{2,3}$ e $\text{FeK}\beta_5$ ($E = 7.108$ keV) característica da transição $K-M_{4,5}$. A tentativa de quantificação de Fe(II) foi efetuada utilizando as relações entre as intensidades das linhas $\text{FeK}\beta_5$, $\text{FeK}\beta_{1,3}$ e as concentrações de FeO e $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$. Os dados obtidos no espectrômetro de FRX foram fornecidos pelo equipamento em graus 2θ e convertidos para keV, unidade recomendada pela literatura para correlacionar as intensidade de emissão $\text{FeK}\beta_5$ e $\text{FeK}\beta_{1,3}$ com as frações mássicas de FeO.

Dois grupos de amostras de minério de ferro foram utilizados: 1) materiais de referência certificados (MRC) de minérios de ferro e concentrados e 2) amostras de minério de ferro fornecidas por uma siderúrgica brasileira analisadas por via úmida para a quantificação de Fe(II). As frações mássicas de FeO e Fe_2O_3 nos MRCs e amostras são mostradas na Tabela 1. Todas as amostras foram preparadas para análise por prensagem utilizando ácido bórico como substrato.

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

Amostra	$\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$	Fe_2O_3	FeO	$\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$
FER 1	75,86	49,88	23,34	0,31
FER 2	39,21	22,5	15,24	0,39
FER 3	44,50	29,4	13,63	0,31
FER 4	39,92	22,7	15,54	0,39
DC14003d	73,90	67,02	6,88	0,09
DC14006a	62,42	24,46	37,96	0,61
DC14038	62,42	24,46	37,96	0,61
DC14033	88,19	86,76	1,43	0,02
DC14013a	79,44	56,84	22,6	0,28
SX1128	93,68	93,54	0,14	0,00
SX1112	96,98	96,57	0,41	0,00
604-1	93,92	93,42	0,50	0,00
IMZ331	90,14	88,59	1,55	0,02
JK 28	91,43	89,01	2,42	0,03
JK 30	36,33	24,44	11,89	0,3
IMZ 321	92,85	66,91	25,94	0,28
Amostra-1*	80,70	80,42	0,28	0,00
Amostra-2*	81,40	80,68	0,72	0,01
Amostra-3*	80,20	78,50	1,70	0,02
Amostra-4*	82,40	80,36	2,04	0,02
Amostra-5*	81,10	79,04	2,06	0,03

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

4. Resultados e Discussão

4.1 - Conversão dos valores de 2θ para keV

A Figura 1 apresenta a correlação inversa entre os valores de 2θ para keV. Apesar da correlação não ser linear na região total analisada pelo cristal LiF 220, a região de interesse (6,90 a 7,15 keV) apresenta uma forte correlação inversa linear ($y = -13,012x + 168,01$ e coeficiente de determinação (R^2) de 0,999).

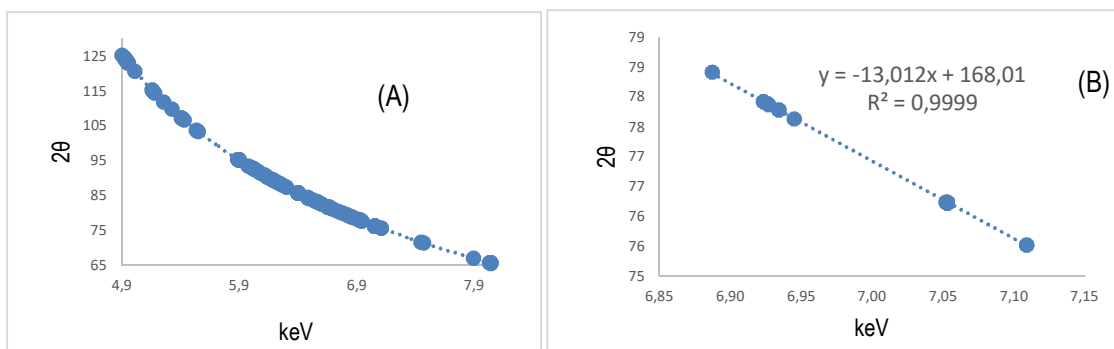


Figura 1. Correlação entre valores de 2θ e keV para toda a região coberta pelo cristal LiF 220 (A) e para a região de interesse do projeto (B).

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

A Figura 2 (A e B) mostra os espectros de FRX obtidos para as amostras estudadas na região de interesse. Os picos de emissão $\text{FeK}\beta_{1,3}$ apresentaram boa resolução e suas intensidades e áreas mostraram correlações lineares positivas razoáveis (R^2 respectivamente 0,892 e 0,895) com a concentração de $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$ (Figura 3). No entanto, os picos relativos à emissão $\text{FeK}\beta_5$ não apresentaram boa resolução. Além disso, as baixas contagens obtidas para $\text{FeK}\beta_5$ dificultaram sua utilização nos cálculos de $\text{FeK}\beta_5/\text{FeK}\beta_{1,3}$ e na sua correlação com $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$ para a quantificação de Fe(II), conforme observado na Figura 4. O R^2 da referida curva com ajuste linear foi de 0,560.

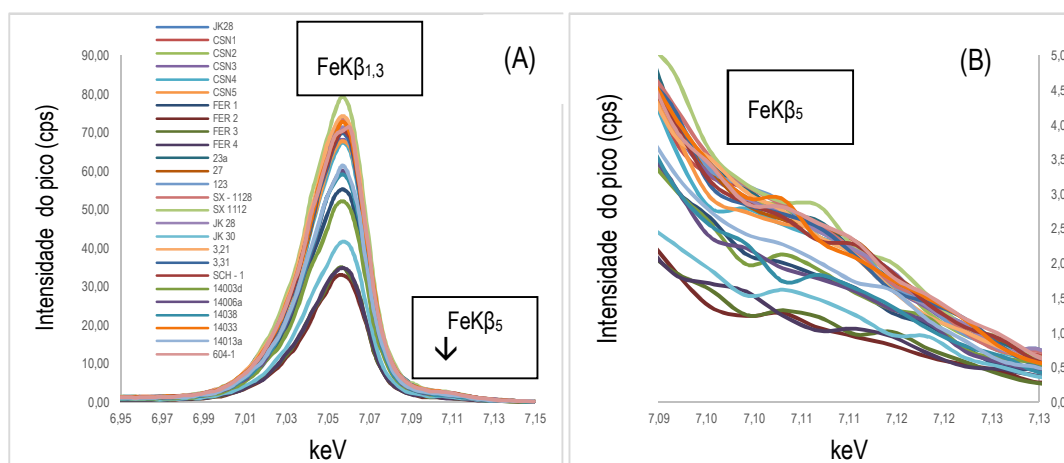


Figura 2. Picos de emissão das linhas $\text{FeK}\beta_{1,3}$ e $\text{FeK}\beta_5$ (A); detalhe da região da emissão $\text{K}\beta_5$ (B).

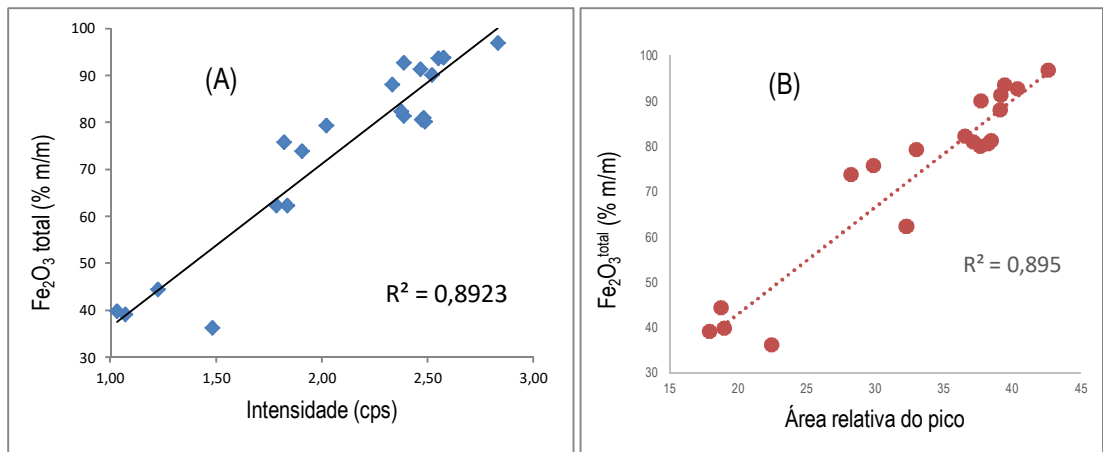


Figura 3. Correlações entre frações mássicas de Fe₂O₃^{total} (%) e intensidade (A) e área do pico de emissão FeKβ_{1,3} (B).

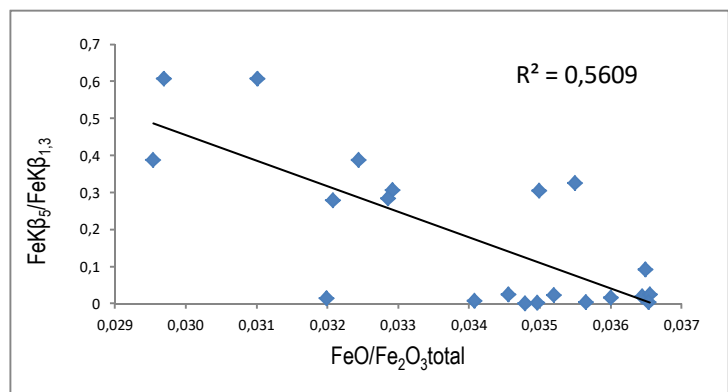


Figura 4. Correlação entre FeKβ₅/FeKβ_{1,3} e FeO/Fe₂O₃^{total} das amostras estudadas.

Forte correlação ($R^2 = -0,9721$) entre as intensidades de emissão estudadas (FeKβ_{1,3} e FeKβ₅) e as frações mássicas de FeO e FeKβ_{1,3} foi obtida para as amostras contendo frações mássicas de FeO inferiores à 20% (Figura 5A). A Figura 5B mostra a correlação entre FeO e FeKβ_{1,3} quando todas as amostras são consideradas. Nesse caso, o ajuste linear da curva de correlação apresentou fraca correlação linear, com R² de -0,140.

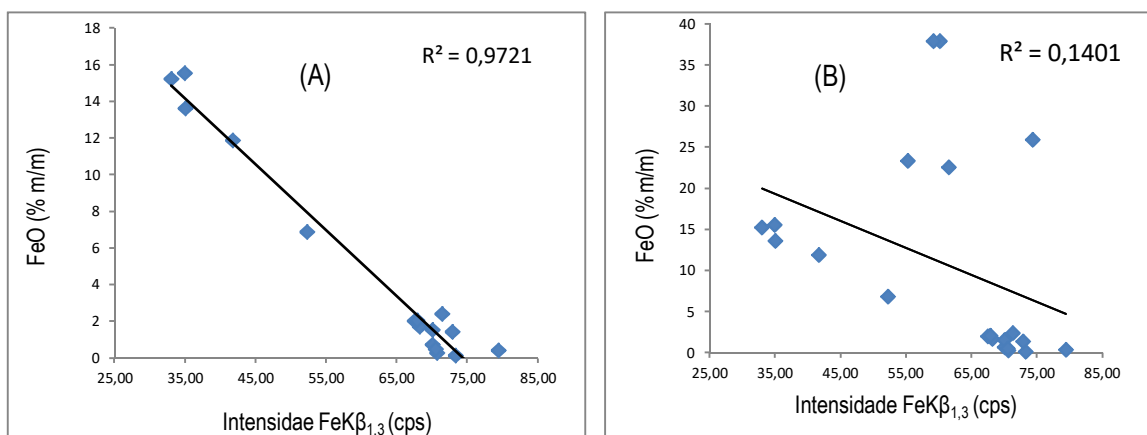


Figura 5. Correlação entre fração mássica de FeO (%) e intensidade da emissão FeKβ_{1,3}: (A) amostras com frações mássicas menores que 20%; (B) todas as amostras estudadas.

5. Conclusão

Os dados preliminares obtidos para as emissões $\text{FeK}\beta_{1,3}$ e $\text{FeK}\beta_5$ nas condições experimentais de rotina do laboratório de FRX do CETEM demonstraram boas perspectivas de obtenção de dados úteis para a determinação de Fe(II) em amostras e concentrados de minérios de ferro. A melhor correlação linear ($R^2 = 0,972$) entre fração mássica de FeO (%) e as intensidades de emissão da linha $\text{FeK}\beta_{1,3}$ foi obtida para amostras com concentrações de FeO inferiores a 20%. Espera-se que espectros de FRX com maior qualidade, obtidos com goniômetro com passos da ordem de 0,01 2θ e tempo de contagens da ordem de 10 s por passo, bem como uma avaliação quantitativa da mineralogia, da amostra tragam dados mais adequados à quantificação de Fe(II) em amostras de minério de ferro.

6. Agradecimento

Ao CETEM pela estrutura fornecida. Ao MCTIC em conjunto com o CNPq pela bolsa concedida.

7. Referências Bibliográficas

ALBEE, A.L.; CHODOS, A.A. Semiquantitative Electron Microprobe Determination of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ in Oxides and Silicates and its Application to Petrologic Problems. **American Mineralogist**, vol. 55, nº 3-4, p. 491-501, 1970.

CHUBAROV, V.M.; FINKELSHEIN, A.L. X-Ray Fluorescence Determination of the $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{Total}}$ Ratio in Rocks. **Journal of Analytical Chemistry**, vol. 65, nº 6, p. 634-641, 2010.

CHUBAROV, V.M.; FINKELSHEIN, A.L. Determination of Divalent Iron Content in Igneous Rocks of Ultrabasic, Basic and Intermediate Compositions by a Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometric Method. **Spectrochimica Acta Part B**, vol. 107, p.110-114, 2015.

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

TAKEHARA, L.; VASCOCELOS, M.A.Z.; HINRICHS, R.; CUNHA, J.B.M.; CHEMALE, Jr., F. Phase Quantification in Iron Ore. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy** (Trans. Inst. Min. Metall. C), vol. 118, nº 3, p. 169-174, 2009.

Aprimoramento do sistema de gestão da qualidade no lema-laboratório de especiação de mercúrio ambiental

Quality management improvement at the laboratory of mercury speciation

Jéssica Zickwolf Ramos

Bolsista PCI, Técnica.

Zuleica Carmen Castilhos

Supervisora, Bioquímica, D. Sc.

Lillian Maria Domingos

Co-orientadora, Química Industrial, Ms.

Resumo

O presente trabalho visa melhorias no sistema de gestão da qualidade (SGQ) do LEMA, baseando-se na Norma ISO / IEC 17025. Tem como foco demonstrar o progresso realizado no laboratório com a produção do Manual da Qualidade e de todos os documentos inerentes ao mesmo. E também, estudar a estimativa de incerteza do método de quantificação de mercúrio total (HgT), feita por meio do método “Guide for the Expression of Uncertainty in Measurements” (GUM), definindo as fontes de incertezas que mais contribuem para o resultado analítico. Com esse trabalho foi possível mensurar a evolução do SGQ do LEMA e demonstrar que o laboratório está cada dia mais próximo de obter uma acreditação na Norma ABNT NBR ISO/IEC, 17025.

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

Abstract

This paper describes the improvements in the quality management system (QMS) of LEMA, based on ISO / IEC 17025. It aims to demonstrate the progression of the laboratory with the production of the Quality Manual and its documents; and, to study the uncertainty estimation of the total mercury quantification (HgT) method by using the Guide for the Expression of Uncertainty in Measurements (GUM) method, defining the sources of uncertainties that most contribute to the analytical result. It was possible to measure the evolution of the LEMA QMS and demonstrate that the laboratory is closer to obtaining accreditation in ISO / IEC Standard 17025.

Key words: uncertainty in measurements ; mercury; quality control.

1. Introdução

O presente trabalho é a continuação do projeto iniciado em abril de 2018, que deu início ao aprimoramento do sistema de gestão de qualidade (SGQ) no Laboratório de Especiação de Mercúrio Ambiental (LEMA), baseado nos requisitos técnicos da Norma ISO / IEC 17025. No ano de 2018, foram realizadas as etapas de organização física do laboratório, auditoria preliminar, de produção do plano de ação para cumprir os requisitos, e foram obtidos os primeiros resultados positivos após uma série de melhorias, baseadas na ISO / IEC 17025. O foco do trabalho em 2019 foi a elaboração do Manual da Qualidade e o estudo da estimativa da incerteza do método de quantificação de mercúrio total (HgT) utilizado pelo LEMA.

Além de ser um dos requisitos da respectiva Norma, item 5.4- Métodos de ensaio e calibração e validação de métodos, o cálculo da estimativa da incerteza do método é uma excelente ferramenta para avaliar a qualidade dos resultados, e um parâmetro importante na interpretação dos mesmos. Segundo a Avaliação de dados de medição — Guia para a expressão de incerteza de medição, (GUM 2008): “A palavra incerteza significa dúvida, e assim, no sentido mais amplo, incerteza de medição significa dúvida acerca da validade do resultado de uma medição.” Dessa forma, a declaração de um resultado de uma medição só está completo se incluir o valor atribuído à mensurada e a incerteza da medição associada a esse valor.

O método para o qual foi feito o estudo da incerteza foi a quantificação de mercúrio total (HgT) em amostras sólidas e a técnica utilizada é a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite(AAS-GF). 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

O presente trabalho dá continuidade à implementação dos requisitos técnicos da Norma ISO / IEC 17025 no LEMA, mostrando a evolução no atendimento aos requisitos da norma. Busca-se também, estudar as diferentes fontes de incerteza do método de quantificação de mercúrio total em amostras sólidas utilizado pelo LEMA, identificar as principais fontes de incerteza do método e utilizar esses conhecimentos para melhoria do processo.

3. Material e Métodos

A fim de identificar não conformidades aos itens da norma e pontos de melhoria e medir a evolução do SCQ foi elaborado e respondido um “checklist”, similar aos utilizados em auditorias internas para os requisitos técnicos da Norma ABNT NBR ISO/IEC, 17025. O mesmo procedimento havia sido feito antes do início do projeto, em abril de 2018, e após alguns meses de trabalho, em agosto de 2018. No “checklist” constavam perguntas sobre o cumprimento dos requisitos técnicos, e foram atribuídos, para cada requisito, uma avaliação do desempenho do LEMA. O critério de avaliação foi o seguinte: na avaliação satisfatória o item é atendido e evidenciado; em necessita de melhoria, o item é atendido, porém não evidenciado; e por fim na atribuição insatisfatório, o item não é atendido.

Baseados na Norma e nos resultados dos “checklist” e no plano de trabalho da primeira fase (RAMOS, 2018) escreveu-se a primeira versão do Manual da Qualidade do LEMA, com a produção de uma série de procedimentos operacionais padrão (POP's), formulários (FOR) e Instruções de trabalho (IT's) especialmente adequadas à rotina do LEMA.

O método de quantificação de mercúrio utilizado no LEMA consiste em traçar uma curva de calibração pesando diferentes massas de um mesmo Material de Referência Certificado (MRC), ao menos 4 vezes, registrando no “software” a concentração de referência e em seguida, realizando a análise. Nesse processo, não há pré-tratamento de amostra. Após, utiliza-se um segundo MRC para fazer o teste de recuperação. Resultando dentro dos limites admitidos pelo LEMA, prosseguir com a análise da amostra em questão.

A metodologia utilizada para o cálculo da incerteza foi a proposta no GUM, 2008. Utilizou-se uma planilha de Excel, especialmente fornecida por uma empresa de consultoria, para fazer as combinações das incertezas e obter a estimativa da incerteza do método. Os detalhes dos cálculos e fórmulas utilizadas nesse estudo não serão apresentados neste trabalho.

Segundo o GUM, 2008, é indicado definir o modelo matemático do método, porém, em muitos casos isto não é possível. No presente trabalho o modelo matemático não pôde ser definido porque o software RAPID da LUMEX é de propriedade intelectual da empresa. Desta forma, as equações para o cálculo das áreas dos picos e da concentração das amostras, obtidas através da curva de calibração construída matematicamente pelo programa a partir dos dados inseridos e os cálculos estatísticos utilizados pelo respectivo programa, são confidenciais. Por esta razão, os dados para a construção do diagrama de causa e efeito foram obtidos por observações diretas. Este diagrama leva em consideração todas as etapas da análise que interferem diretamente no resultado e identifica as incertezas associadas ao método.

Para o cálculo da incerteza associada à massa, foi utilizado: balança analítica Shimadzu Modelo AY220 e seu certificado de calibração emitido por empresa certificada pela NBR ISO/IEC 17025 e seu manual de instruções, massa padrão de 0,001 Kg classe E2 com certificada pela NBR ISO/IEC 17025 e pinça para manuseio dos pesos padrão. Os dados secundários como a incerteza de calibração da balança, a resolução da balança e a incerteza da massa padrão associada sofram registrados na planilha para compor o cálculo. Também se fez um experimento de pesagem repetitivas, 10 vezes, da massa padrão para determinar o desvio padrão da média das medições intermediárias de massa.

No cálculo da incerteza associada ao equipamento utilizou-se: MRC IAEA-433, MRC SEDIMENT ILC -2018, MRC IAEA-457 todos fabricados pela International Atomic Energy Agency - IAEA, balança analítica, o equipamento de absorção atômica acoplado a forno de grafite o RA-915+ da LUMEX com o acessório de PYRO 915, as cubetas para acondicionamento da amostra, espátulas para manipulação dos MRC, e computador para leitura do Software do equipamento. O dado secundário dessa etapa é a incerteza do MRC que está descrita no certificado do mesmo, assim como seu intervalo de confiança. Para os dados experimentais, construiu-se uma curva de calibração pesando diferentes massas de um mesmo MRC para a incerteza associada a curva de

calibração do equipamento. Como nesse método a curva de calibração é construída através de uma regressão linear, e usa-se diferentes massas de um único MRC, a calibração é feita através do método “single point”, descrito no PD ISO GUIDE 33:2015 –“Reference materials: Good practice in using reference materials”. Dessa forma, a incerteza da calibração é estimada através do desvio padrão das concentrações calculadas substituindo cada sinal de cada massa de MRC, inserida na equação da reta da curva de calibração, que é fornecida pelo “software”.

Utilizou-se o mesmo MRC para a construção da curva de calibração como amostra, e procedeu-se a leitura de diferentes massas, cinco vezes, e fez-se o cálculo do desvio padrão das diferentes concentrações. Registrou-se o valor como cálculo da incerteza de repetitividade do MRC.

Como neste trabalho pretendeu-se comparar a influência do MRC na qualidade do resultado, utilizando o valor da incerteza como parâmetro, repetiu-se o experimento da construção de uma curva de calibração e análise da repetitividade para cada um dos três MRC, gerando um valor de estimativa de incerteza do método para cada MRC utilizado.

4. Resultados e Discussões

Nessa etapa foram produzidos os documentos do Manual da Qualidade e os mesmos foram implementados na rotina no LEMA. Na Tabela 1, segue a lista dos documentos produzidos.

Tabela 1. Identificação dos documentos constantes no Manual da Qualidade do LEMA.

Item da ISO 17025	Documento do Manual da qualidade
5.2. Pessoal	FOR 021 Registro De Treinamentos; FOR Responsabilidades e Autorizações; POP - Diretrizes para Qualificação de Pessoal; POP Diretrizes para Qualificação de Pessoal FOR Monitoramento de Eficácia de Treinamento
5.3 Acomodações e condições ambientais	FOR Controle de Temperatura Ambiente; FOR Registro de limpeza geral; POP limpeza; POP Controle da Qualidade do ar; FOR Registro da qualidade do ar; IT limpeza vidrarias;
5.4 Métodos de ensaio e calibração e validação de métodos	Protocolo de validação para quantificação de HgT: Matriz líquida; Cálculo incerteza para a quantificação de HgT: Matriz sólida; Cálculo incerteza para a quantificação de HgT: Matriz líquida; Avaliação da incerteza para a para quantificação de HgT: Matriz sólida; Avaliação da incerteza para a para quantificação de HgT: Matriz líquida; Instrução de trabalho para os equipamentos; Manual de análises; Manual de preparo de soluções.
5.5. Equipamentos	FOR Histórico de Equipamentos; Modelo Gestão de Equipamentos; IT Modelo IT Equipamento Micropipeta; IT Modelo IT Balança Analítica
5.6 Rastreabilidade de medição	POP Escolha, Manuseio, e estoque de MRC; FOR Controle e uso MRC;.
5.7. Amostragem	POP amostragem ambiental.

Tabela 1 (cont.). Identificação dos documentos constantes no Manual da Qualidade do LEMA.

Item da ISO 17025	Documento do Manual da qualidade
5.8 Manuseio de itens de ensaio e calibração	Carta de orientação para envio de amostra; POP transporte de amostra; POP Recepção de amostras; e FOR de Registro de amostras
5.9 Garantia da qualidade de resultados de ensaio e calibração	POP para uso de MRC como CQ; Procedimento Carta controle; Carta controle LUMEX líquido; FOR de Resultados de ensaio de interlaboratorial; Análise crítica do interlaboratorial
5.10 Apresentação de resultados	Laudo de análise atualizado.

A evolução dos requisitos técnicos do SGQ pode ser visualizada no Gráfico 1, com os resultados das auditorias. A primeira foi realizada em abril de 2018, a segunda em julho de 2018 e a terceira em agosto de 2019, após a primeira versão do Manual da Qualidade estar em uso. Os resultados mostram que houve um incremento no percentual de itens atendidos satisfatoriamente, em torno de 60% em relação ao primeiro ciclo e de 30% em relação ao segundo ciclo, demonstrando a melhoria continuada da qualidade no LEMA.

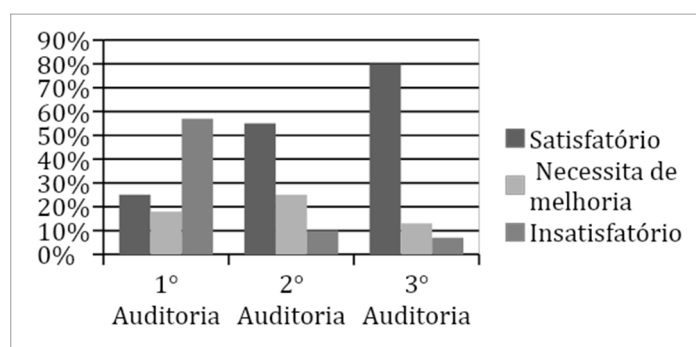


Gráfico 1. Resultados do "checklist" de auditoria interna.

Naturalmente, como em todo SGQ, ainda existem pontos a serem melhorados e revisados, visando sempre a garantia da qualidade dos resultados analíticos. Para o cálculo da estimativa da incerteza foram identificadas as fontes de incerteza descritas na Figura 1.

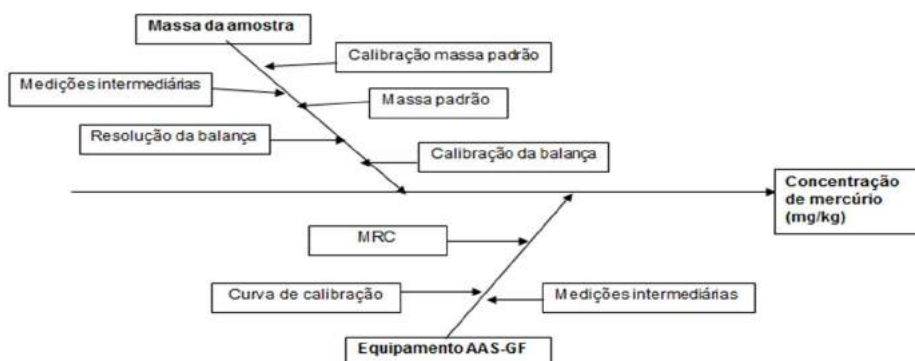


Figura 1. Diagrama Causa e Efeito das fontes de incerteza do método.

A incerteza associada à massa da amostra está sujeita à variabilidade decorrente de outros parâmetros, como por exemplo, pesagens sucessivas (repetitividade) e à incerteza de calibração de balança utilizada. 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-GF é composta pela incerteza associada ao MRC; incerteza associada à curva de calibração; e desvio padrão da média das medições intermediárias de MRC.

O resultado final da estimativa da incerteza combinada do método para cada MRC utilizado é apresentado nas Figuras 2, 3 e 4 para cada MRC, juntamente com a integração das incertezas associadas à massa e ao equipamento.

Fonte de incerteza	Descrição da fonte de incerteza	Estimativa da fonte de incerteza	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão $u(x_i)$	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza $u_i(y)$
Equipamento	Repetitividade do MRC	0,009990	t	2,45	4,08E-03	1	0,004079
	Incerteza do MRC IAEA-433	0,017000	t	2,00	8,50E-03	1	0,008500
	Incerteza da curva calibração	0,013414	Normal	1,00	1,34E-02	1	0,013414
Massa	Incerteza da massa padrão	3,00E-08	t	2,00	1,50E-08	1	1,50E-08
	Incerteza da calibração da balança	1,00E-13	t	2,00	5,00E-14	1	5,00E-14
	Resolução da balança	1,00E-07	ret	3,46	2,89E-08	1	2,89E-08
	Desvio padrão da média da massa pad	1,25E-07	t	3,16	3,96E-08	1	3,96E-08
$u_c(y)$	Incerteza combinada		t			$u_c(y)$	0,016396

Figura 2. Resumo dos resultados da incerteza utilizando o MRC IAEA-433.

Fonte de incerteza	Descrição da fonte de incerteza	Estimativa da fonte de incerteza	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão $u(x_i)$	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza $u_i(y)$
Equipamento	Repetitividade do MRC	0,000350	t	2,45	0,000143	1,0000	0,000143
	Incerteza do MRC SEDIMENT ILC -2018	0,000750	t	2,00	0,000375	1,0000	0,000375
	Incerteza da curva calibração	0,002123	Normal	1,00	0,002123	1,0000	0,002123
Massa	Incerteza da massa padrão	3,00E-08	t	2,00	1,50E-08	1,0000	1,50E-08
	Incerteza da calibração da balança	1,00E-13	t	2,00	5,00E-14	1,0000	5,00E-14
	Resolução da balança	1,00E-07	ret	3,46	2,89E-08	1,0000	2,89E-08
	Desvio padrão da média da massa pad	1,25E-07	t	3,16	3,96E-08	1,0000	3,96E-08
$u_c(y)$	Incerteza combinada		t			$u_c(y)$	0,002161

Figura 3. Resumo dos resultados da incerteza utilizando o MRC SEDIMENT ILC -2018.

Fonte de incerteza	Descrição da fonte de incerteza	Estimativa da fonte de incerteza	Distrib. de Probab.	Divisor	Incerteza Padrão $u(x_i)$	Coefficiente de Sensibilidade	Contribuição para incerteza $u_i(y)$
Equipamento	Repetitividade do MRC	0,025020	t	2,45	1,02E-02	1	0,010214
	Incerteza do MRC IAEA-457	0,012000	t	2,00	6,00E-03	1	0,006000
	Incerteza da curva calibração	0,017100	Normal	1,00	1,71E-02	1	0,017100
Massa	Incerteza da massa padrão	3,00E-08	t	2,00	1,50E-08	1	1,50E-08
	Incerteza da calibração da balança	1,00E-13	t	2,00	5,00E-14	1	5,00E-14
	Resolução da balança	1,00E-07	ret	3,46	2,89E-08	1	2,89E-08
	Desvio padrão da média da massa pad	1,25E-07	t	3,16	3,96E-08	1	3,96E-08
$u_c(y)$	Incerteza combinada		t			$u_c(y)$	0,020802

Figura 4. Resumo dos resultados da incerteza utilizando o MRC IAEA-457.

Pode-se perceber que as fontes de incerteza da massa das amostras pouco contribuíram para a estimativa da incerteza do método. Isto significa que a pesagem, mesmo sendo crucial, não é um ponto crítico no método.

Por outro lado, é possível observar que o MRC e sua incerteza associada contribuem de forma significativa para a incerteza do método, uma vez que entra no cálculo das medidas intermediárias através da repetitividade e também na construção da curva de calibração. Com esse resultado, podemos definir no protocolo “POP Escolha, Manuseio, e estoque de MRC” e no Manual de Análise, que a escolha do MRC a ser utilizado na curva de calibração deve ser feita baseada na faixa de concentração de mercúrio na amostra. Além disso, deve-se considerar que, em um mesmo tipo de matriz ambiental (peixes, sedimentos, etc), pode haver faixas diferentes de concentração e por isso, precisam ser analisadas com diferentes curvas de calibração.

Finalmente, os resultados da estimativa de incerteza combinada evidenciaram a qualidade dos resultados produzidos pelo LEMA, uma vez que resultaram na mesma ordem de grandeza da incerteza declarada nos certificados dos MRC utilizados.

5. Conclusão

Com esse trabalho foi possível mensurar a evolução do SGQ do LEMA, e demonstrar que o laboratório está cada dia mais próximo de obter uma acreditação na Norma ABNT NBR ISO/IEC, 17025. Com a obtenção e divulgação desses resultados, foi possível ter como retorno um aumento da demanda por análises no LEMA, uma vez que os clientes têm dado cada vez mais importância para a garantia da qualidade dos resultados analíticos. Concluiu-se que a escolha de MRC adequado é prioridade no método de quantificação de HgT em amostras sólidas. Desta forma, sugerimos que seja construída mais de uma curva de calibração com MRC de concentrações significativamente diferentes, e que a escolha da curva a ser utilizada seja feita após a leitura do sinal da análise da amostra, pois o software equipamento LUMEX 915+ permite mudar a curva de calibração.

6. Referências Bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 17025:2005 – Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro: ABNT 2005.

EURACHEM / CITAC Guide CG 4 Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, 2nd Edition, 2000.

F.M. Garfield, Trends Anal. Chem. 4 (1985) 162.

International Organization for Standardization D ISO GUIDE 33:2015 -Reference materials _ Good practice in using reference materials. 2005

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.

Estudos de tecnologias hidrometalúrgicas para minérios de terras-raras: Lixiviação sequencial alcalina-clorídrica seletiva de elementos de terras-raras a partir de um concentrado de monazita

Studies of hydrometallurgical technologies to rare earths ores: Selective alkaline-hydrochloric leaching of rare earth elements from a monazite concentrate

João Victor de Moraes Silva
Bolsista PCI, Técnico em Química

Marisa Nascimento
Supervisora, Engenheira Química, D. Sc.

Resumo

Os elementos terras-raras consistem nos lantanídeos da tabela periódica, com adição de escândio e ítrio. Estes elementos possuem grande aplicação tecnológica, e a obtenção dos mesmos é extremamente necessária atualmente. Os minerais contendo tais elementos se encontram frequentemente associados a outros minerais com contaminantes como ferro, que podem prejudicar a purificação dos metais terras-raras posteriormente. Neste trabalho foram testados diferentes parâmetros de lixiviação sequencial alcalina-clorídrica, com o intuito de obter uma extração seletiva de lantânio em relação a ferro. Também foram realizados ensaios de otimização com base na variável que mais influenciou a seletividade lantânio-ferro. Foi utilizado um concentrado monazítico, o qual foi submetido a duas baterias de ensaios de lixiviações sequenciais alcalinas-clorídricas. Na primeira sequência de ensaios foram testados parâmetros de processo com o intuito de determinar quais seriam os maiores influenciadores na seletividade de extração lantânio-ferro. Nestes ensaios foi possível determinar a temperatura de lixiviação como variável a ser estudada na segunda sequência de ensaios de otimização. Nesta sequência, foi determinada a temperatura de 60°C como mais seletiva na extração de lantânio em relação a ferro. Uma análise termodinâmica se faz necessária para explicar o perfil de temperaturas de lixiviação observado nos resultados da otimização, além de uma devida análise econômica do processo.

Palavras chave: terras-raras, extração, lixiviação, seletiva.

Abstract

The lanthanides in the periodic table can be defined as rare-earth elements, including yttrium and scandium. These elements have a large technological application, and obtaining them is extremely necessary currently. Minerals containing these elements can be found associates with other minerals containing contaminants like iron, which may impair the purification of rare-earth metals subsequently. In this work, different parameters of alkaline-hydrochloric leaching were tested with the objective of to obtain a selective extraction of lanthanum against iron. After that, optimization assays were realized studying the most influencer parameter in the selective extraction of lanthanum. A monazite concentrate mineral was used in two sequences of alkaline-hydrochloric

leaching. In the first sequence process parameters were tested in order to determine which would be the most influencers in the selective extraction of lanthanum against iron. In these assays the leaching temperature was determined as the variable that would be studied in the second sequence of optimization assays. In this sequence, the temperature of 60°C was determined as most selective in the lanthanum extraction. A thermodynamics analysis can be necessary to explain the temperature profile obtained in the optimization results, besides an economic analysis.

Key words: rare-earth elements, extraction, selective, leaching.

1. Introdução

Elementos terras-raras consistem nos elementos de número atômico 57 a 71 na tabela periódica, com adição de escândio e ítrio (ABRÃO, 1994). Estes elementos possuem vasta aplicação em materiais de alta tecnologia, amplamente necessários na sociedade atual. Elementos terras-raras são utilizados na fabricação de monitores LCD, celulares e lasers. Cério e lantânio, por exemplo, possuem aplicação em catalisadores automotivos e refino de petróleo, respectivamente.

Tais elementos se encontram em minerais distribuídos na natureza, como a monazita (GUPTA et al., 1992). Esta se trata de um fosfato de elementos terras-raras leves como lantânio, cério, praseodímio, neodímio, e é frequentemente também associada ao contaminante tório. Conforme acontece a exploração mineral no mundo, novos desafios se tornam mais frequentes, como a necessidade de obter elementos de interesse a partir de fontes minerais com teores cada vez mais baixos. Além disso, os elementos terras-raras tendem, muitas vezes, a se encontrar em minerais intercrescidos com outros minerais nem sempre de interesse. Este, por exemplo, é o caso do concentrado monazítico tratado neste trabalho. Assim, surge a demanda de processos químicos cada vez mais seletivos, capazes de extrair o máximo possível de elementos terras-raras, e o mínimo possível de contaminantes.

Um possível processo hidrometalúrgico para obtenção de elementos terras-raras é a lixiviação sequencial alcalina-clorídrica. Este processo se trata de promover o contato do minério a uma solução contendo NaOH, com o intuito de converter os fosfatos de terras-raras insolúveis em hidróxidos. Os hidróxidos, posteriormente, são atacados com solução ácida, de modo a transferir os elementos terras-raras para o licor de lixiviação. A partir desse ponto, são procedidas etapas de purificação dos elementos de interesse. A extração por solventes pode ser utilizada sobre o licor para obtenção dos elementos puros, ou o licor pode ser evaporado para gerar um sólido contendo uma mistura de elementos terras-raras. Quanto mais contaminantes presentes no licor, mais complexo pode ser o processo de separação. Por isso, é extremamente necessário que o licor de lixiviação esteja o mais pobre possível em elementos contaminantes, como o ferro.

1. Objetivo

Testar diferentes parâmetros de ensaios de lixiviação sequencial alcalina-clorídrica para um concentrado monazítico com altos teores de ferro, com o intuito de obter maiores percentuais de elementos terras-raras no licor de lixiviação e menores percentuais de ferro. Além disso, determinar as variáveis mais significativas no processo, e otimizá-las para obter uma maior seletividade de extração de elementos terras-raras em relação ao ferro.

2. Material e Métodos

Foram realizados dois conjuntos de ensaios de lixiviação alcalina seguida de lixiviação clorídrica.

Primeira bateria de ensaios

Nos primeiros ensaios, foram variados os seguintes parâmetros apresentados na tabela 1:

Tabela 1. Parâmetros estudados na primeira lixiviação alcalina.

Teste	Volume de solução alcalina (mL)	Tempo de lixiviação (h)	Temperatura (°C)	Concentração de base (% m/v)	Agitação (rpm)
1	300	4	200	50	500
2	300	4	100	70	300
3	300	2	200	50	300
4	150	4	100	50	500
5	300	2	100	70	500
6	150	2	200	70	500
7	150	4	200	70	300
8	150	2	100	50	300

A primeira lixiviação alcalina foi realizada sob pressão, em uma autoclave de Inconel (marca PARR, modelo 4530) ligada a um controlador de temperatura e agitação (marca PARR, modelo 4848). Foi utilizada uma manta para aquecimento (marca PARR). 30,0 g de um concentrado monazítico foram pesados em balança de prato aberto (marca BEL) e transferidos para um copo de Teflon contendo a solução preparada de NaOH (marca VETEC) na concentração determinada pelo teste em questão. Posteriormente, a lixiviação sob pressão foi realizada respeitando-se os parâmetros de cada teste mostrados na tabela 1.

Após o término da lixiviação em cada teste, a suspensão foi filtrada a vácuo com auxílio de funil de Büchner e kitasato. Obteve-se, assim, um licor no kitasato, que foi armazenado, e um sólido retido no filtro. Este sólido foi lavado com água destilada, seco em estufa (marca ODONTOBRAS) por 24h a 60°C, e pesado na mesma balança de prato aberto utilizada inicialmente. O resíduo sólido foi analisado em espectrômetro de fluorescência de raios X (marca AXIOS).

Os ensaios de lixiviação clorídrica foram realizados com 10,0 g de resíduo sólido obtido ao fim da lixiviação alcalina. Esta massa de resíduo foi adicionada a um béquer contendo 90 mL de solução de HCl 1 mol/L, e a lixiviação foi iniciada e mantida a temperatura ambiente (25°C) por 3h. A agitação a 300 rpm foi providenciada por agitador magnético (marca IKA). O procedimento de separação de licor e resíduo sólido foi o mesmo realizado na etapa de lixiviação alcalina, utilizando-se 90 mL de água destilada para lavagem do sólido retido no filtro. Estes parâmetros foram constantes para todos os testes. O resíduo sólido obtido foi analisado no mesmo equipamento FRX utilizado anteriormente, e a amostra mãe (concentrado monazítico) também foi analisada.

Segunda bateria de ensaios

A segunda lixiviação alcalina foi realizada também em uma autoclave de Inconel (marca PARR, modelo 4530) que foi acoplada a um controlador de temperatura e agitação (marca PARR, modelo 4842) e à mesma manta utilizada anteriormente (marca PARR). Os parâmetros utilizados foram os apresentados na tabela 2:

Tabela 2. Parâmetros estudados na segunda lixiviação alcalina.

Teste	Temperatura de lixiviação alcalina (°C)
1	25
2	40
3	60
4	80
5	100

Para todos os testes foram utilizados 30,0g de concentrado monazítico, 300 mL de solução lixivante de NaOH 50% (m/v) (marca VETEC), 300 rpm de agitação e um período de 4 horas de lixiviação. Após o término da lixiviação, os mesmos procedimentos da primeira lixiviação alcalina foram realizados, utilizando 100 mL de água destilada para a lavagem de resíduo sólido retido no filtro.

Cada resíduo sólido obtido na lixiviação alcalina foi submetido a uma lixiviação clorídrica, seguindo os mesmos parâmetros e procedimentos das lixiviações clorídricas realizadas na primeira bateria de ensaios. Por fim, todos os resíduos sólidos e o concentrado monazítico foram analisados no mesmo equipamento de FRX utilizado anteriormente.

3. Resultados e Discussão

Ensaio de difração de raios-X realizados no concentrado monazítico utilizado na primeira lixiviação alcalina mostraram que o ferro se encontrava presente em fases minerais como magnetita, goetita e hematita. Já os elementos terras-raras se encontravam principalmente na forma de monazita (NASCIMENTO et al., 2019). Nas duas amostras-mãe foram realizados ensaios de fluorescência de raios-X (Axios), de modo a determinar a composição química das mesmas. A tabela 3 apresenta os resultados obtidos para a composição da amostra-mãe utilizada na primeira lixiviação alcalina (de 100 a 200°C).

Tabela 3. Composição química (em %) do concentrado mineral de monazita utilizado na primeira lixiviação alcalina.

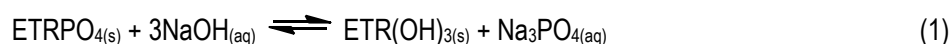
Na₂O	MgO	Al₂O₃	SiO₂	P₂O₅	CaO	TiO₂	ZrO₂	CeO₂	PbO	ThO₂
0,22	0,67	0,56	4,50	3,20	0,20	5,00	0,14	0,76	0,34	0,34
MnO	Fe₂O₃	ZnO	SrO	Nb₂O₅	BaO	La₂O₃	Gd₂O₃	Nd₂O₃	Pr₆O₁₁	S
3,30	57,00	0,31	0,30	3,90	6,70	0,87	0,17	0,69	0,24	1,90

Chama-se atenção para o alto teor de ferro. O lantânio foi usado como referência por ser o elemento terra-rara em maior percentual nesta amostra. Para esta bateria de ensaios, após realizar a lixiviação alcalina seguida de lixiviação clorídrica foram obtidos os seguintes resultados para o percentual de extração global de ferro e lantânio:

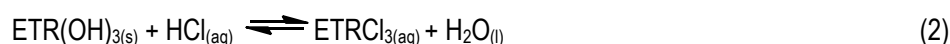
Tabela 4. Percentuais de extração globais.

Teste	Extração de Fe (%)	Extração de La (%)
1	22,64	52,34
2	9,62	74,43
3	29,36	72,99
4	7,45	74,00
5	8,71	77,34
6	36,46	25,77
7	35,11	36,38
8	4,01	72,70

Durante a lixiviação alcalina, é esperado que ocorra a transformação dos fosfatos de terras-raras (ETRPO₄, insolúveis em água) presentes na monazita em hidróxidos de terras-raras (ETR(OH)₃ igualmente insolúveis em água pura, porém, solúveis em soluções ácidas) segundo a seguinte reação 1:



Posteriormente, a lixiviação clorídrica gera a seguinte reação 2:



Isso explica a forma com que ocorre a lixiviação dos elementos terras-raras por este método.

O grupo de trabalho realizou uma análise estatística dos resultados e, ao analisar os dados, foi possível perceber que a variável mais significativa no ensaio foi a temperatura de lixiviação e, também, um indicativo de que a diminuição de temperatura de lixiviação poderia aumentar a extração de lantânio sem aumentar a extração de ferro. Isto também pode ser percebido ao notar que na tabela 4, de percentuais de extração globais, os testes com maior percentual de extração de lantânio e menor percentual de extração de ferro, isto é, os testes mais seletivos, foram os 2, 4, 5 e 8, ou seja, os testes com menor temperatura de lixiviação (realizados a 100°C).

Dessa forma, foram realizados testes de otimização variando-se apenas a temperatura de lixiviação alcalina. Estes foram realizados em uma segunda bateria de ensaios (temperatura variada de 25 a 100°C). A amostra-mãe utilizada nesta fase apresentou a seguinte composição química determinada por FRX (Axios):

Tabela 5. Composição química (%) da amostra-mãe utilizada na segunda bateria de ensaios.

Na₂O	MgO	Al₂O₃	SiO₂	P₂O₅	CaO	TiO₂	ZrO₂	CeO₂	PbO	ThO₂
0,34	0,58	0,61	3,1	2,7	3,1	2,1	-	1,7	0,21	0,21
MnO	Fe₂O₃	ZnO	SrO	Nb₂O₅	BaO	La₂O₃	Gd₂O₃	Nd₂O₃	Pr₆O₁₁	S
2,7	47,2	0,23	0,22	2,7	8,4	0,62	0,13	0,49	0,19	1,24

Nota-se que o teor de ferro é bem maior que o de terras-raras, como na amostra-mãe anterior. Para efeito de comparação, o lantânio será mais uma vez usado como referência. Os resultados obtidos são expostos na tabela 6: Tabela 6. Percentuais de extração globais para a segunda bateria de ensaios

Teste	% de extração global	
	Fe	La
1 (25°C)	6,21	25,83
2 (40°C)	0,91	70,00
3 (60°C)	0,00	89,52
4 (80°C)	1,54	78,27
5 (100°C)	4,17	74,15

Percebe-se que o teste 3, realizado a temperatura de 60°C, apresentou maior seletividade de extração de lantânio em relação a ferro. A partir desse ponto, conforme se diminui a temperatura, a extração de lantânio cai e a de ferro passa a aumentar.

Uma possível explicação para os baixos percentuais de extração de ferro durante as lixiviações pode vir da reação 3, que ocorre em extensões extremamente baixas devido à pequena constante de equilíbrio associada (ADAMIAN et al., 2002):



O ferro no concentrado monazítico estudado está presente na forma de hematita, além de outras fases minerais. O óxido férrico, já pouco solúvel, é ainda menos solúvel em condições alcalinas, devido ao deslocamento de equilíbrio sugerido pela reação (3). Na lixiviação ácida é razoável inferir que os hidróxidos de terras-raras sejam mais reativos ao ácido do que os óxidos de ferro, de modo a gerar altos percentuais de extração de lantânio e baixos percentuais de ferro. Dessa forma, é possível pensar que íons de ferro não foram levados em grande extensão para o licor em nenhuma das duas lixiviações, como mostram os resultados obtidos.

4. Conclusão

É possível indicar que, na primeira bateria de ensaios, a variável temperatura de lixiviação alcalina gerou alta influência nos percentuais de extração de lantânio e ferro, o que sugeriu uma possível otimização a ser realizada ao testar a lixiviação alcalina em temperaturas mais baixas. Esta otimização foi atingida conforme são observados os resultados alcançados na segunda bateria de ensaios, na lixiviação alcalina realizada a 60°C. Nesta lixiviação, altos percentuais de extração de lantânio foram obtidos com baixos percentuais de extração de ferro.

Uma análise termodinâmica pode ser necessária para explicar a razão do comportamento de seletividade observado nos ensaios onde, na faixa de temperatura de lixiviação alcalina de 25 a 100°C, o percentual de extração de lantânio aumenta com a diminuição de temperatura até 60°C e, a partir desta, cai com a diminuição de temperatura. A explicação para este fenômeno pode ser abordada em trabalhos futuros, além de devida análise econômica para o processo.

5. Agradecimento

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

6. Referências Bibliográficas

ABRÃO, ALCÍDIO. Nomenclatura. **Química e tecnologia das terras-raras/Por Alcídio Abrão**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, p.1, 1994.

ADAMIAN, R. Algumas aplicações dos diagramas Eh-pH. In: ADAMIAN, R.; ALMENDRA, ERICKSSON. **Físico-química: uma aplicação aos materiais**. 1 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002, p.401-429.

GUPTA, C.K.; KRICHNAMURTHY, N. **Extractive metallurgy of Rare Earths**,. 2.ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 2004. 839p.

NASCIMENTO et al. Modeling of REE and Fe extraction from a concentrate from Araxá (Brazil). **Minerals**, v. 451, p. 1-17, 2019.

Estudo de avaliação dos depressores utilizados na flotação de minérios de ferro e de fosfato por meio de modelagem molecular

Evaluation study of depressants used in flotation of iron and phosphate ore by molecular modeling

Lucas Andrade Silva
Bolsista PCI, Eng. Químico.

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

Resumo

Minerais de ferro e fosfato são encontrados junto a carbonatos e silicatos, o que faz necessária sua separação por flotação, operação baseada na diferença de hidrofobicidade. Reagentes depressores adequados garantem caráter hidrofílico a certas superfícies minerais no processo de separação. Para avaliar tal característica, o ângulo de contato foi obtido por simulações de dinâmica molecular em superfícies de quartzo, amilose e celulose em contato com água em três distintas condições para cada superfície. Além disso, foram desenvolvidos programas para a análise dos resultados e obtenção de mapas de densidade. Os resultados mostraram que amilose e celulose são hidrofílicas, com valores de θ na faixa 37 a 57 para amilose e 22 a 30 para celulose, confirmando assim seu papel como reagente depressor. Quartzo também se mostrou hidrofílico em dois dos três casos simulados; a exceção foi o caso em que sua superfície foi modelada desprovida de cargas. Os resultados são coerentes com a literatura experimental e computacional, validando os modelos e métodos aplicados.

Palavras chave: dinâmica molecular, flotação, ângulo de contato, depressores.

Abstract

Iron and phosphate minerals are found together with carbonates and silicates, which requires their separation by flotation, an operation based on the difference of hydrophobicities. Suitable depressant reagents provide hydrophilic character to certain mineral surfaces in the separation process. To evaluate this characteristic, the contact angle was obtained by molecular dynamics simulations on quartz, amylose and cellulose surfaces in contact with water in three different conditions for each surface. In addition, programs were developed for analyzing the results and obtaining density maps. The results showed that amylose and cellulose are hydrophilic, with values of θ in the range 37 to 57 for amylose and 22 to 30 for cellulose, thus confirming their role as a depressant reagent. Quartz also proved itself hydrophilic in two of the three simulated cases; the exception was the case where its surface was modeled without charges. The results are consistent with the experimental and computational literature, validating the models and methods here applied.

Key words: molecular dynamics, flotation, contact angle, depressants.

1. Introdução

Os minerais de ferro e fosfato são normalmente encontrados junto a outros, como carbonatos e silicatos, sendo estes presentes em 90% da crosta terrestre. Dessa forma, mostra-se necessário separar a ganga do mineral de interesse. Na flotação, minerais são seletivamente separados com base em sua hidrofobicidade. Apesar da maioria das espécies minerais serem naturalmente hidrofílicas, esse comportamento pode ser bastante alterado pela introdução de substâncias adequadas no sistema (CHAVES et al., 2010). Os reagentes usados como depressores na flotação são substâncias capazes de proporcionar um caráter hidrofílico acentuado a determinadas superfícies minerais e de inibir a ação de coletores sobre essas superfícies. A hidrofobicidade de um sólido pode ser avaliada diretamente pelo ângulo de contato θ entre as fases sólida, líquida e gasosa (MONTE; PERES, 2010). Para medir tal parâmetro, uma alternativa ou complemento aos métodos experimentais é a utilização de simulação computacional. Através de simulação molecular é possível estudar o comportamento da matéria a nível atômico, podendo observar diretamente os efeitos das propriedades microscópicas sobre as macroscópicas.

Dinâmica Molecular (MD) é o termo usado para descrever a solução das equações clássicas do movimento de Newton para um conjunto de moléculas (ALLEN; TILDESLEY, 2017). As equações do movimento são numericamente integradas em curtos passos de tempo e as forças de interação entre as partículas são computadas, sendo estas provenientes de expressões chamadas campos de força, que definem o potencial energético no sistema de partículas. Esse tipo de simulação permite observar os mais diversos fenômenos em nano escala, além de permitir também, através do formalismo da termodinâmica estatística, computar propriedades físico-químicas como densidade, viscosidade, entalpia e energia livre de processos.

2. Objetivo

Objetivo geral: Validar uma metodologia para estudo de propriedades interfaciais através de simulações de dinâmica molecular, a fim de permitir a elucidação de fenômenos e projeto de reagentes e materiais.

Objetivos específicos:

- Implementar e validar programas para pós-processamento dos dados das simulações;
- Estudar a molhabilidade de diferentes superfícies de importância na separação por flotação de minérios de ferro e fosfato de gangas silíceas através de simulações de dinâmica molecular.

3. Materiais e Métodos

Foi realizada uma busca bibliográfica acerca dos principais tipos de depressores de minério de ferro e fosfato. Nesta etapa do trabalho, escolheu-se trabalhar com amilose e celulose, polissacarídeos representativos da maioria dos depressores orgânicos mais utilizados na indústria, como amidos e celulosas modificadas.

A avaliação feita tratou do ângulo de contato, θ , de água nas superfícies de:

- Quartzo, em três diferentes estados da superfície (001) (pH = PZC, pH alcalino e superfície apolar);
- Amilose, em três diferentes configurações de superfície (estirada, perfil ao longo e contra as hélices);
- Celulose, em três planos cristalográficos (planos (100), (010) e (110)).

A Figura 1 esquematiza a metodologia aplicada quanto às etapas de modelagem, simulação e análise.

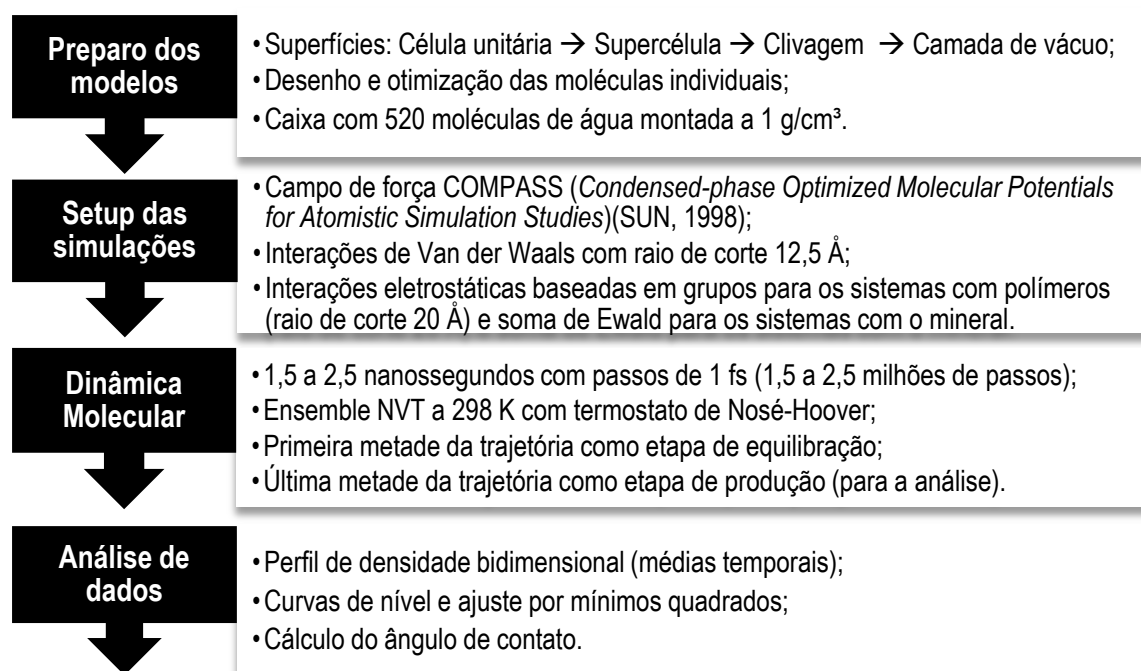


Figura 1. Metodologia de modelagem, simulação e análise utilizada neste trabalho.

Vale ainda ressaltar os seguintes detalhes: os sistemas foram construídos de forma pseudo-bidimensional, isto é, uma de suas três dimensões é muito menor que as outras duas. Esta estratégia foi utilizada para atingir três objetivos: economia de custo computacional, pois o sistema é menor; facilitar as análises, pois há uma dimensão a menos; evitar interferências de tensões de linha. Como explicado por Weijs et al. (2011), em nano escala, uma gota tridimensional sofre com tensões de linha, que interferem no valor de θ , enquanto gotas cilíndricas não sofrem o mesmo efeito de escala.

Nas análises dos resultados foram utilizados programas próprios desenvolvidos na linguagem *Python*. Para obter o perfil de densidade bidimensional, as caixas de simulação foram cortadas em vários *bins* em duas direções, formando uma espécie de malha. Os átomos dentro de cada *bin* são contados e um histograma 2D é formado, gerando um mapa de densidade. Esses perfis de densidade bidimensionais possuem duas principais finalidades:

- Propiciar um olhar sobre a microestrutura das nano gotas;
- Transformar as coordenadas moleculares, que são pontos discretos, em algo contínuo, para posteriormente ser possível estimar o ângulo de contato.

Tomou-se por premissa que a interface líquido-vapor corresponde à região em que a densidade da gota é equivalente à média entre a densidade da água líquida e do vapor, ou seja, $\cong 500 \text{ kg/m}^3$ (WEIJS et al., 2011; ZHANG et al., 2016). Isolou-se então a curva de contorno referente a esse valor de densidade e seus pontos foram ajustados à equação de uma circunferência (Equação 1) por regressão não linear por mínimos quadrados. Com os parâmetros da circunferência, calculou-se o ângulo através da Equação 2.

$$(y - a)^2 + (z - b)^2 = r^2 \quad (1)$$

$$\cos \theta = \frac{h - b}{r} \quad (2)$$

Onde y e z são as coordenadas horizontal e vertical, respectivamente, dos pontos que compõem a curva; a e b são as coordenadas (y, z) do centro da circunferência; h é a altura da base da gota; r é o raio da circunferência; θ é o ângulo de contato. A Figura 2 esquematiza a geometria do problema.

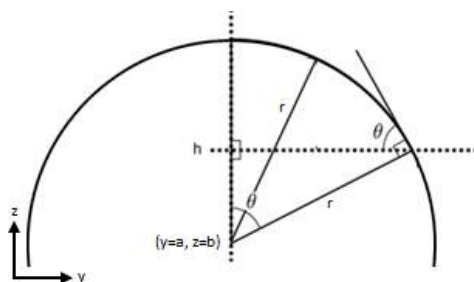


Figura 2. Esquema geométrico e variáveis utilizadas no cálculo de θ .

4. Resultados e Discussão

Os resultados permitiram a observação da microestrutura das nano gotas. Em sua maioria, formou-se uma camada mais densa em sua base (regiões de cor entre amarelo e vermelho na Figura 3), em contato com a superfície. Isto pode ser associado ao filme precursor (YUAN; ZHAO, 2010), uma camada compacta, reflexo da interação forte com a superfície. É notável que tal fato fosse mais evidente nos sistemas água-quartzo, sendo que para o quartzo no PZC, totalmente hidroxilado, esse filme atingiu uma densidade cerca de 50% maior que a do *bulk*. Os sistemas envolvendo os polissacarídeos, apesar da molhabilidade favorável, não demonstraram a presença do filme precursor com a mesma intensidade. Tal fato pode ser produto da natureza anfífila das superfícies orgânicas, que, apesar de carregadas de hidroxilas e permitem molhamento por água, ainda são polímeros carbônicos, e como tal não atraem a água tão fortemente quanto as cargas atômicas de um mineral. Uma questão geométrica também pode contribuir, visto que na superfície mineral, seus grupos hidrófilos são praticamente perpendiculares à superfície, em direto contato com a água, enquanto nos polímeros, os grupos hidroxila estão distribuídos entre posições bem expostas e oclusas. A Figura 3 mostra os resultados.

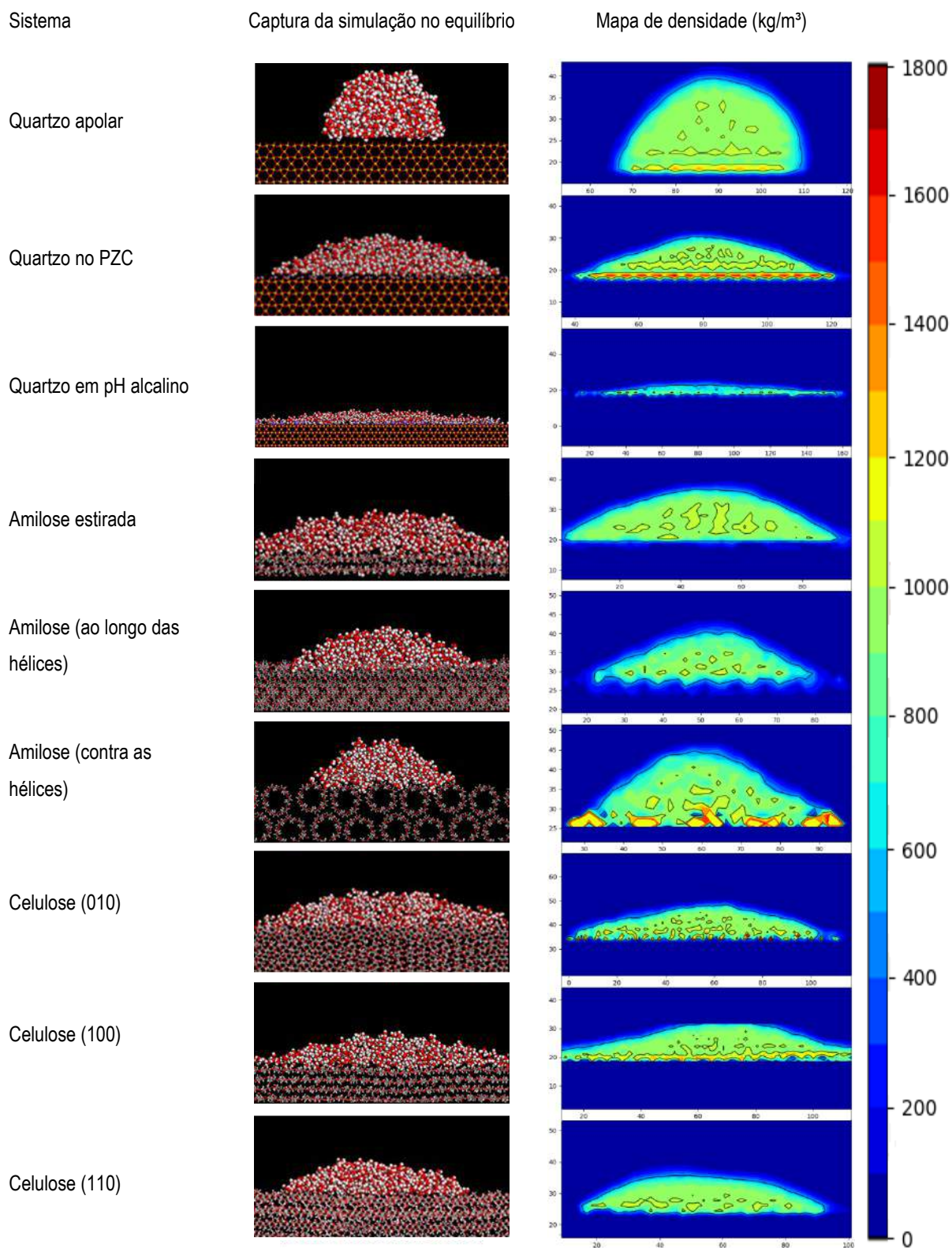


Figura 3. Visualização das configurações de equilíbrio e respectivos mapas de densidade para cada sistema.

Os valores de ângulo de contato obtidos são apresentados na Tabela 1. Foi possível observar a forte influência dos fatores superficiais no valor deste parâmetro, mesmo quando se tratou do mesmo substrato.

Tabela 1. Valores de ângulo de contato e parâmetros dos ajustes de dados.

Sistema	Ângulo de contato	R ² do ajuste	a	b	r
Celulose					
Plano 010	24,24	0,96	55,57	-83,13	130,17
Plano 100	22,75	0,94	62,28	-109,66	140,71
Plano 110	29,75	0,98	52,98	-45,19	81,06
Amilose					
Estirada	37,54	0,99	46,61	-36,99	73,13
Ao longo das hélices	42,35	0,94	51,07	-2,94	42,27
Contra as hélices	56,99	0,93	61,90	12,16	35,01
Quartzo					
Superfície apolar	80,92	0,95	88,83	15,82	22,43
pH = PZC	32,01	0,97	81,02	-42,52	71,91
pH alcalino	6,42	0,91	87,04	-563,95	586,14

Valores experimentais para o ângulo de contato água-quartzo variam bastante, mas encontram-se comumente na faixa de 25° a 50° (DENG et al., 2018). Zhang et al. (2016), usando dinâmica molecular e outro campo de força, obtiveram ângulo de contato entre água e quartzo de 29°. Giovambattista et al. (2007) estudaram via dinâmica molecular o efeito da polaridade da superfície do quartzo na sua molhabilidade e mostraram que quanto mais polar a superfície, menor é θ . Também há variedades de valores reportados na literatura para os polissacarídeos, mas é senso comum serem hidrofílicos. Malaspina e Faraudo (2019) por dinâmica molecular e outro campo de força encontraram valores entre 16° e 23° para a celulose, enquanto Grundke et al. (1996) reportaram valores experimentais entre 18° e 20°. Bastos et al. (2013) reportou valores entre 20° e 50° para filmes de amido. Nota-se que os valores encontrados neste trabalho vão de encontro com outros estudos computacionais e experimentais sobre os mesmos sistemas, o que valida os resultados e a metodologia. Cabe ressaltar que todas as superfícies aqui estudadas são complexas em suas formas nativas, sendo suas origens, conteúdo de impurezas e forma de preparo nos experimentos os fatores mais cruciais para discrepâncias entre diferentes estudos. Apesar de ambas terem demonstrado molhabilidade por água, a celulose demonstrou valores de θ menores que a amilose em todos os casos comparados. A estrutura polimérica linear e a posição relativa de grupos -OH da celulose permitem maior contato com a água, enquanto a estrutura da amilose em hélices não só cria uma topografia irregular em nano escala, como também deixa oclusa boa parte de seus -OH.

5. Conclusão

Dinâmica molecular foi utilizada com sucesso para simular a formação de nano gotas d'água sobre diferentes superfícies. Foi possível observar a microestrutura das gotas e calcular o ângulo de contato, cujos valores obtidos foram condizentes com a literatura. Os programas desenvolvidos para as análises se mostraram

eficientes e adaptáveis. Evidenciou-se também que, apesar de ambas apresentarem boa molhabilidade, a celulose mostrou valores de θ menores que a amilose. A continuidade deste trabalho está ocorrendo através de: novas metodologias de análise e rotinas computacionais de tratamento de dados; modelagem de sistemas contendo minerais de ferro e fosfato; métodos de simulação para avaliação dos pares reagente-mineral.

6. Agradecimento

O autor agradece ao CNPq pelo financiamento, ao CETEM pela infraestrutura, aos colegas do LABMOL pelo suporte e a todos que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

7. Referências Bibliográficas

- ALLEN, M.P.; TILDESLEY, D.J. **Computer simulation of liquids**. 2º ed. Oxford: Oxford University Press, 2017.
- BASTOS, D.C.; SANTOS, A.E.F.; DA FONSECA, M.D.; SIMÃO, R.A. Inducing surface hydrophobization on cornstarch film by SF6 and HMDSO plasma treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 2, p. 675-681, 2013.
- CHAVES, A.P.; FILHO, L.DE S.L.; BRAGA, P.F.A. Flotação. In: A.B. LUZ; J.A. SAMPAIO; S.C.A. FRANÇA (Orgs.); **Tratamento de Minérios**. 5º ed, p.465-513, 2010. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC.
- DENG, Y.; XU, L.; LU, H.; WANG, H.; SHI, Y. Direct measurement of the contact angle of water droplet on quartz in a reservoir rock with atomic force microscopy. **Chemical Engineering Science**, v. 177, p. 445-454, 2018.
- GIOVAMBATTISTA, N.; DEBENEDETTI, P.G.; ROSSKY, P.J. Effect of surface polarity on water contact angle and interfacial hydration structure. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 32, p. 9581-9587, 2007.
- GRUNDKE, K.; BOGUMIL, T.; WERNER, C.; et al. Liquid-fluid contact angle measurements on hydrophilic cellulosic materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 116, n. 1-2, p. 79-91, 1996.
- MALASPINA, D.C.; FARAUDO, J. Molecular insight into the wetting behavior and amphiphilic character of cellulose nanocrystals. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 267, p. 15-25, 2019.
- MONTE, M.B.D.M.; PERES, A.E.C.P. Química de Superfície na Flotação. In: A.B. LUZ; J.A. SAMPAIO; S.C.A. FRANÇA (Orgs.); **Tratamento de Minérios**. 5º ed, p.399-461, 2010. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC.
- SUN, H. COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 38, p. 7338-7364, 1998.
- WEIJS, J.H.; MARCHAND, A.; ANDREOTTI, B.; LOHSE, D.; SNOEIJER, J.H. Origin of line tension for a Lennard-Jones nanodroplet. **Physics of Fluids**, v. 23, n. 2, p. 1-11, 2011.
- YUAN, Q.; ZHAO, Y.P. Precursor film in dynamic wetting, electrowetting, and electro-elasto- capillarity. **Physical Review Letters**, v. 104, n. 24, p. 16-19, 2010.
- ZHANG, C.; LIU, Z.; DENG, P. Contact angle of soil minerals: A molecular dynamics study. **Computers and Geotechnics**, v. 75, p. 48-56, 2016.

Avaliação da digestão ácida de minério de ferro em forno de micro-ondas para a especiação de ferro

Evaluation of microwave oven acid digestion of iron ore for iron speciation

Lucilene Santana de Oliveira

Bolsista de Capacitação Institucional, Técnica em Química

Maria Inês Couto Monteiro

Supervisora, Doutora em Química

Andrey Linhares Bezerra de Oliveira

Colaborador, Bacharel em Química

Resumo

Ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre, e os óxidos ferrosos participam de muitas das propriedades e processos que ocorrem nos ecossistemas. Sendo assim, a quantificação de Fe(II) em amostras geológicas é importante em diferentes áreas, tais como: petrologia, geoquímica e mineralogia. Os métodos de quantificação de Fe(II) por via úmida envolvem etapas preliminares de cominuição e decomposição ácida das amostras. Métodos titulométricos ou colorimétricos têm sido propostos para a quantificação de Fe(II) na solução ácida. Entretanto, inúmeros problemas analíticos ocorrem durante as etapas de pré-tratamento das amostras e quantificação de Fe(II) que podem prejudicar os resultados.

Palavras chave: minérios, minerais, Fe(II), quantificação, fenantrolina.

Abstract

Iron is the fourth most abundant element in the earth's crust, and ferrous oxides participate in many of the properties and processes that occur in ecosystems. Therefore, the quantification of Fe(II) in geological samples is important in different areas, such as petrology, geochemistry and mineralogy. The Fe(II) quantification methods by wet chemistry involve preliminary steps of comminution and acid decomposition of the samples. Titrimetric or colorimetric methods have been proposed for the quantification of Fe(II) in the acid solution. However, numerous analytical problems occur during the samples pretreatment and Fe(II) quantification steps that may adversely affect the results.

Key words: ores, minerals, Fe(II), quantification, phenantroline.

1. Introdução

Ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre (WEBER et al., 2006). Cerca de 5% da cobertura do nosso planeta é formado por compostos de ferro. Ferro é encontrado em numerosos minerais. Alguns minerais, *p.ex.*, magnetita, contêm ferro na forma de Fe(II). A quantificação da espécie Fe(II) é importante em diferentes áreas, tais como: petrologia, geoquímica e mineralogia (SAIKKONEN; RAUTIAINEN, 1993; FINKELSHTEIN; CHUBAROV, 2010).

2. Objetivo

Determinar a fração mássica de Fe(II) por via úmida e correlacioná-la com a quantidade de magnetita existente em amostras de minério de ferro. O presente trabalho apresenta uma revisão sobre os problemas analíticos envolvidos na decomposição de amostras geológicas e quantificação de Fe(II).

3. Importância da Quantificação de Fe(II) em Amostras Mineraiis

Os óxidos ferrosos são de grande importância para muitas das propriedades e processos que ocorrem nos ecossistemas (AHMED et al., 2018). Portanto, a quantificação de Fe(II) é essencial para o estudo de mecanismos de reação que ocorrem em sistemas redox envolvendo ou não microrganismos bem como para o dimensionamento de processos (bio)tecnológicos e industriais. A abundância de diferentes fases portadoras de ferro nas rochas pode fornecer uma janela para o equilíbrio redox do ambiente de formação (SLOTZNICK et al., 2018). O conhecimento do mecanismo de formação de magnetita é essencial em vários processos industriais, incluindo a síntese de magnetita (ROONASI; HOLMGREN, 2009). A conversão de Fe(II) para Fe(III) desempenha um papel vital na geração e preservação de propriedades ferromagnéticas em diferentes compostos químicos, e é muito importante para qualquer investigação sobre a estabilidade de rochas e minerais (PILCHIN; EPPELBAUM, 2004). O ciclo redox de ferro microbiano pode afetar significativamente a geoquímica de solos hidromórficos (ou seja, solos mostrando má drenagem) e sedimentos, levando à degradação da matéria orgânica, dissolução mineral e intemperismo, formação de minerais geologicamente significativos e à mobilização ou imobilização de vários ânions e cátions, incluindo contaminantes. Devido à versatilidade metabólica dos microrganismos envolvidos nas reações redox de ferro, aplicações biotecnológicas têm sido desenvolvidas para a remediação de ambientes contaminados (WEBER et al., 2006). Outra importante aplicação da quantificação de Fe(II) / Fe(III) é o controle da mistura de partículas de minérios de ferro de diferentes procedências para a produção do ferro gusa no alto-forno (TAKEHARA et al., 2009). Os minérios de ferro brasileiros são compostos principalmente de hematita (Fe_2O_3), e as fases magnetita (Fe_3O_4 ou $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$) e goethita (FeOOH) estão presentes em menores concentrações (FONTES, 2013). A magnetita é a única fase mineral contendo Fe (II) na sua estrutura. Sendo assim, essa fase mineral pode ser identificada pela quantificação do íon ferroso.

4. Quantificação de Fe(II) em Amostras Geológicas por via Úmida

A quantificação de Fe(II) por via úmida em amostras geológicas é realizada após a etapa de pré-tratamento das amostras que compreende a cominuição seguida da sua decomposição ácida. Ferro (II) em solução pode ser quantificado por titulometria de oxi-redução, espectrofotometria (colorimetria), polarografia ou cromatografia de íons (SAIKKONEN; RAUTIAINEN, 1993). Entretanto, as técnicas convencionalmente utilizadas para a quantificação de Fe (II) envolvem a titulometria de oxi-redução: permanganimetria (FLOCK; KOCH, 1993), cerimetria (MANDAL et al., 2016) e dicromatometria (OHLWEILER, 1976, FLOCK; KOCH, 1993) e a espectrofotometria (MANDAL et al., 2016). Na técnica espectrofotométrica, os reagentes geralmente utilizados para a complexação de Fe (II) são: orto-fenantrolina, ácido sulfosalicílico e ferrozina (BRAUNSCHWEIG et al., 2012). O reagente cromogênico 2,4,6-tri(2'-piridil)-1,3,5-triazina também foi utilizado (KRISHNAMURTI; HUANG, 1990; FLOCK; KOCH, 1993).

4.1. Pré-tratamento de amostras geológicas

Os problemas associados com a quantificação de Fe(II) têm início com a preparação da amostra. Recuperações de Fe(II) não satisfatórias podem ocorrer devido à oxidação atmosférica de Fe(II) e/ou contaminação com os materiais utilizados para a britagem e moagem das amostras (SAIKKONEN & RAUTIANEN, 1993). Os problemas associados com a decomposição das amostras serão discutidos a seguir.

4.2. Métodos de decomposição de amostras geológicas seguido pela quantificação de Fe(II) por titulometria de oxi-redução

Em 1993, Saikkonen e Rautianen compararam três métodos (Amonette & Scott, Wilson e Pratt) envolvendo titulometria de oxi-redução para a quantificação de Fe(II) em amostras minerais e de rocha. Trinta e uma amostras geológicas foram analisadas. Nos métodos de Amonette & Scott e Wilson, a oxidação atmosférica de Fe(II) durante a decomposição das amostras foi eliminada por sua oxidação imediata com adição de uma quantidade conhecida de vanadato de amônio à solução digestora contendo ácidos sulfúrico e fluorídrico (Amonette & Scott) ou ácido fluorídrico (Wilson). Após essa etapa, o excesso de vanadato de amônio reagiu com um excesso de solução de sulfato ferroso amoniacal. O excesso de Fe(II) foi titulado com uma solução padronizada de vanadato de amônio (Amonette e Scott) ou padrão de dicromato de potássio (Wilson). No método de Wilson, uma mistura de ácido sulfúrico + ácido fosfórico e ácido bórico foram adicionados após a decomposição. No método de Pratt, a amostra foi decomposta com uma mistura de ácidos sulfúrico e fluorídrico, aquecida até a ebulição à pressão atmosférica, e o ar foi expelido por vapor. Ferro(II) liberado foi titulado com uma solução padrão de dicromato de potássio. Recuperações satisfatórias e não satisfatórias de Fe(II) foram obtidas em todos os três métodos testados. As causas prováveis para a obtenção de recuperações não satisfatórias foram: (a) enxofre em minerais contendo sulfetos solúveis podem reduzir parte de Fe(III) causando aumento da fração mássica de Fe(II); (b) alguns minerais refratários contendo ferro, *p. ex.*, cromita, magnetita, ilmenita, turmalina, algumas granadas e estauroilita se dissolveram lentamente ou não se dissolverem nos três

métodos testados; (c) outras espécies causaram redução ou oxidação de ferro durante a decomposição das amostras. Elementos que estavam presentes nas amostras em menores estados de oxidação, tais como: vanádio (II), titânio (III) e tungstênio (III) podem ter causado recuperações superestimadas porque essas espécies reduziram qualquer Fe(III) presente na amostra. Elementos que estavam presentes nas amostras em maiores estados de oxidação, tais como: manganês (IV) e vanádio (V) podem ter causado baixas recuperações devido à oxidação de Fe(II); (d) consumo indevido de titulante (vanadato de amônio ou dicromato de potássio). Elementos que estavam presentes nas amostras em menores estados de oxidação podem ter sido oxidados por pentóxido de vanádio ou dicromato de potássio. Também, a maioria das substâncias orgânicas pode ter reduzido a solução titulante, causando erros consideráveis e (e) ferro metálico pode ter sido introduzido na amostra durante o processo de moagem, devido à sua conversão a sulfato ferroso durante a etapa de decomposição, causando assim, recuperações superestimadas de Fe(II).

4.3. Métodos de decomposição de amostras geológicas seguido pela quantificação de Fe(II) por colorimetria

Em 2012, Braunschweig e colaboradores pesquisaram vários parâmetros (concentração de HCl, temperatura e tempo de decomposição da amostra) envolvidos na decomposição de amostras geológicas utilizando uma solução de HCl seguida da quantificação de Fe(II) e Fe_{total} por colorimetria. Reagentes cromogênicos: fenantrolina e ferrozina foram testados. Decomposição das amostras utilizando 1 ou 6 mol L⁻¹ de HCl a 21 ou 60°C e condições óxicas ou anóxicas (utilização de caixa de luvas) foram testadas. Após a decomposição, a mistura foi centrifugada e uma alíquota do sobrenadante foi utilizada diretamente para a quantificação de Fe(II). Uma solução redutora de hidroxilamina foi adicionada à outra alíquota para a redução de Fe(III) para Fe(II) e quantificação de Fe_{total}. Uma solução de fluoreto de amônio para mascarar Fe(III) e uma solução tampão de acetato de amônio foram utilizadas para a quantificação de Fe(II) por colorimetria com fenantrolina. Recuperações satisfatórias ou não foram encontradas para as diferentes amostras e parâmetros testados.

Em 1993, Flock e Clock propuseram um método de quantificação de Fe(II) em amostras geológicas. A decomposição das amostras foi realizada com HCl concentrado. Uma solução saturada de carbonato de sódio foi adicionada para evitar a oxidação de Fe(II). Uma solução de fluoreto de amônio para mascarar Fe(III) e uma solução tampão de acetato de amônio foram utilizadas para a quantificação de Fe(II) por colorimetria com 2,4,6-tri(2'-piridil)-1,3,5-triazina. Os resultados de fração mássica de Fe(II) apresentaram boa concordância com os valores certificados.

4.4. Métodos de quantificação de Fe(II) em solução aquosa utilizando orto-fenantrolina

Na quantificação de Fe (II) presente em minerais silicosos, o método da fenantrolina é amplamente utilizado porque a orto-fenantrolina dissolve todo o Fe das matrizes minerais. O complexo formado com íons Fe (II) e orto-fenantrolina $[(C_{12}H_8N_2)_3 Fe]^{2+}$ de cor laranja, com máximo de absorvância a 508 (BRAUNSCHWEIG et al., 2012; LAZIC et al., 2019) - 510 nm (MANDAL et al., 2016), é estável na faixa de pH de 2 a 9 (LAZIC et al., 2019;

MANDAL et al., 2016). No entanto, resultados não acurados de Fe (II) são encontrados na presença de altas concentrações de Fe (III) (GENDEL, 2008; BRAUNSCHEWIG et al., 2012). Ferro(III) pode formar um complexo amarelo com orto-fenantrolina e apresentar uma ligeira absorvância no comprimento de onda máximo do complexo com Fe(II). Além disso, a absorvância do complexo com Fe(II) aumenta com o tempo porque o complexo com Fe(III) é vagorosamente reduzido ao complexo com Fe(II). Essa redução fotoquímica de Fe(III) ocorre na presença de excesso de 1,10-fenantrolina e exposição à radiação UV ambiente (BRAUNSCHEWIG et al., 2012). Essa redução também pode ser atribuída à constante de estabilidade do complexo com Fe(II), que é muito maior que a do complexo com Fe(III). Também, Fe(III) pode precipitar em pH 4,5, que é o valor geralmente utilizado para a formação do complexo com 1,10- ortofenantrilina (KRISHNAMURTI; HUANG, 1990). Portanto, um mascaramento de Fe (III) é necessário para a determinação de Fe em amostras que contenham Fe (II) e Fe (III). Os agentes mascarantes comumente usados são: fosfato, pirofosfato e fluoreto (BRAUNSCHEWIG et al., 2012).

Apesar de fluoreto ser utilizado como agente mascarante de Fe(III), seu uso é crítico. Sob certas condições, a presença de flúor acelera a oxidação atmosférica de Fe(II), resultando em recuperações subestimadas. Esse problema pode ser resolvido adicionando fluoreto à solução amostra com o pH ajustado para um valor baixo mas suficiente para todo o fluoreto estar praticamente como fluoreto de hidrogênio não dissociado ($pK_a = 3,45$). Em seguida, adiciona-se o reagente cromogênico, e finalmente é adicionada a solução tampão, suficiente para aumentar o pH até o valor necessário para a medida da absorvância. Então, o fluoreto de hidrogênio é desprotonado e o fluoreto mascara o Fe(III), enquanto que o Fe(II) reage com o reagente cromogênico e escapa da oxidação atmosférica (KRISHNAMURTI; HUANG, 1990).

5. Conclusão

As etapas de cominuição e decomposição de amostras geológicas bem como a quantificação de Fe(II) em solução aquosa por titulometria ou colorimetria com orto-fenantrolina apresentam inúmeros problemas analíticos, que podem prejudicar os resultados. Os problemas são basicamente os seguintes: (a) contaminação de ferro metálico na etapa de cominuição; (b) oxidação atmosférica de Fe(II) nas etapas de cominuição e decomposição das amostras; (c) decomposição incompleta de minerais refratários contendo ferro; (d) redução de Fe(III) e/ou oxidação de Fe(II) por outras espécies presentes nas amostras, que são solubilizadas durante a sua decomposição; (e) consumo indevido de titulante (vanadato de amônio ou dicromato de potássio) devido à oxidação de elementos com menores estados de oxidação e/ou de substâncias orgânicas, que estão presentes nas amostras; (f) formação do complexo ortofenantrilina-Fe(III) e (g) precipitação de Fe (III) em pH 4,5, que é o valor geralmente utilizado para a formação do complexo com ortofenantrilina.

6. Agradecimento

À minha orientadora, Dra. Maria Inês Couto Monteiro, ao Dr. Manuel Castro Carneiro, Andrey Linhares e Kátia de Cássia B. Alexandre pelo companheirismo e ajuda na elaboração do trabalho, ao Sr. José Antônio Pires de Mello pela confiança em meu trabalho, ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão da bolsa PCI.

7. Referências Bibliográficas

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

BRAUNSCHWEIG, J., BOSCH, J., HEISTER, K., KUEBECK, C., MECKENSTOCK, R.U. **Journal of Microbiological Methods**, v.89, p.41-48, 2012.

FINKELSHTEIN, A.L., CHUBAROV, V.M. X-ray fluorescence determination of the FeO/Fe₂O₃ ^{tot} ratio in igneous rocks. **X-Ray Spectrometry**, v.39, p.17-21, 2010.

FLOCK, J., KOCH, K.H. Spectrophotometric determination of Fe(II) and total iron with 2,4,6-TRI(2'-pyridil)-1,3,5-triazine in iron ores and related industrial products. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.346, p.667-670, 1993.

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

GENDEL, Y., LAHAV, O. Accurate determination of Fe(II) concentrations in the presence of a very high soluble Fe(III) background. **Applied Geochemistry**, v.23, p.2123-2129, 2008.

KRISHNAMURTI, G.S.R., HUANG, P.M. Spectrophotometric determination of Fe(II) with 2,4,6-TRI(2'-pyridil)-1,3,5-triazine in the presence of large quantities of Fe(III) and complexing ions. **Talanta**, v.31, p.145-148, 1990.

LAZIĆ, D., ŠKUNDRIĆ, B., PENAVIN-ŠKUNDRIĆ, J., SLADOJEVIĆ, S., VASILJEVIĆ, L., BLAGOJEVIĆ, D., OBRENOVIĆ, Z. Stability of tris-1,10-phenantroline iron (II) complex in different composites. **Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly**, v.16, p.193-198, 2010.

MANDAL, B., SINHA, P.K., SEN, R., MANDAL, A.K. **A comparative spectrophotometric study using ferrozine and 1,10-ortho-phenantroline to evaluate the iron redox ratio (Fe²⁺/ ΣFe) in glass prepared by microwave heating**. **Analytical Sciences**, v.32, p.571-576, 2016.

OHLWEILER, O.A. **Química Analítica Quantitativa**, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2ª edição, vol. 2, 1976.

PILCHIN, A.N., EPELBAUM, L.V. **On the stability of ferrous and ferric iron oxides and its role in rocks and rock-forming minerals stability**. **Scientific Israel**, v. 6, p.119-136, 2004.

ROONASI P., HOLMGREN, A. **A study on the mechanism of magnetite formation based on iron isotope fractionation**. EPD Congress, San Francisco, p.15-19, 2009.

SAIKKONEN, R.J., RAUTIAINEN, I.A. **Determination of ferrous iron in rock and mineral samples by three volumetric methods.** Bulletin of the Geological Society of Finland, v.65, p.59-63, 1993.

SLOTZNICK, S.P., EILER, J.M., FISCHER, W.W. **The effects of metamorphism on iron mineralogy and the iron speciation redox proxy.** Geochimica et Cosmochimica Acta, v.224, p.96-115, 2018.

TAKEHARA, L., VASCONCELOS, M.A.Z., HINRICHS, R., CUNHA, J.B.M., CHEMALE Jr, F. **Phase quantification in iron ore.** Mineral Processing and Extractive Metallurgy, v.118, p.168-174, 2009.

WEBER, K.A., ACHENBACH, L.A., COATES, J.D. **Microorganisms pumping iron: anaerobic microbial iron oxidation and reduction.** Nature Publishing Group, v.4, p.752-764, 2006.

Ação das intempéries em quartzitos que foram limpos com ácido oxálico

Weathering action in cleaned quartzites with oxalic acid

Michelle Teixeira C.C dos Santos
Bolsista PCI, Tec. Química.

Roberto Carlos da Conceição Ribeiro
Supervisor, Engenheiro Químico, D.Sc.

Resumo

As rochas ornamentais são utilizadas como materiais de revestimentos, principalmente na construção civil. E o surgimento de manchas induzidas pelo método de lavra e processo de beneficiamento, causam grandes prejuízos para o setor de comercialização/ exportação, o que vem ocorrendo em alguns quartzitos ornamentais oriundos do estado da Bahia. Realizou-se ensaios de caracterização por fluorescência de raios-x e microscopia eletrônica de varredura com as manchas presentes nas rochas de quartzo ornamental. Com isso, desenvolveu-se métodos de remoção utilizando ácido oxálico nas concentrações de 30%, 50% e 70%, em temperatura ambiente de 25°C, com controle de padrões colorimétricos durante os experimentos. Além disso, a fim de se verificar se as manchas retornariam pela ação do tempo, as rochas limpas foram submetidas em câmaras de intemperismo acelerado (SO₂, UV e névoa salina). Os resultados obtidos pela microscopia eletrônica de varredura indicaram que a região manchada se tratava de ferro, pois apresentou teores de 70%. Os valores de luminosidade (L) foram inferiores a 50, indicando que a rocha estava escura. Após a limpeza, as manchas puderam ser extraídas e os valores de L ultrapassaram 70. Após a ação das intempéries não se observou o retorno da mancha e os valores de L continuaram em torno de 70, indicando que realmente o ferro foi eliminado da rocha pela ação do ácido oxálico, formando-se oxalato férrico e acabando com a mancha.

Palavras chave: quartzitos, ácido oxálico, manchas em rochas ornamentais, alterabilidade.

Abstract

Ornamental rocks are commonly used as coating materials, mainly in civil construction. The appearance of stains in ornamental quartzites from Bahia State – Brazil, induced by the mining methods and beneficiation process, resulted into great damage to the commercialization / exportation sector. Characterization tests were performed by X-ray fluorescence and scanning electron microscopy on the stains in the ornamental quartz rocks. Therefore, removal methods were developed using oxalic acid at concentrations of 30%, 50% and 70%, at room temperature of 25°C, with colorimetric patterns control during experiments. In addition, in order to verify if the stains would return due to the weathering action, the clean rocks were submitted to accelerated weather chambers (SO₂, UV and saline mist). The results obtained by scanning electron microscopy indicated that the stained region was basically iron, as it presented 70% contents. The luminosity values (L) were below 50, indicating that the rock was dark. After cleaning, the stains were removed and the L values exceeded 70. After the weathering test, no stain was observed and the L values continued around 70, indicating that iron was actually eliminated from the rock by action of oxalic acid, forming ferric oxalate and removing the stain.

Key words: quartzite, oxalic acid, ornamental rock stains, weathering

1. Introdução

1.1. Rochas ornamentais

As rochas ornamentais são materiais rochosos extraídos e beneficiados utilizados como revestimento de decoração e no setor comercial destacando-se no aspecto estético (VIDAL et al., 2013).

Para que uma rocha seja considerada ornamental, devem ser obedecidas duas exigências básicas:

- Apresentar beleza estética (ornamental), um padrão contínuo, ou seja, devem ser homogêneas (sem manchas ou buracos que ocorram de modo irregular).
- Possuir características tecnológicas, índices físicos, índices de alterabilidade dentro dos padrões aceitáveis pelas normas técnicas.

Em relação às exportações de rochas ornamentais, os registros indicam faturamento superior a US\$ 10 milhões em 2017, tendo o Estado do Espírito Santo respondido por 82% do total do faturamento e 76% do total do volume físico, colocando Brasil como o 4º maior exportador mundial de rochas, ficando atrás da China, Itália, Turquia e Índia. (CHIODI FILHO e CHIODI, 2013).

1.2. Alterabilidade

As rochas ornamentais sofrem diversos tipos de alterações durante o processo de beneficiamento até sua utilização em edificações. Ao serem expostas a um ambiente com elevada poluição atmosférica e/ou salinidade, por exemplo, observam-se diversas morfologias de alteração como: fenda e deformação, destacamento de áreas, formas devidas à perda de material, colonização biológica e alterações cromáticas e depósito (ICOMOS, 2008).

1.3. Manchamento

O manchamento é um tipo de alteração cromática e relaciona-se com as características intrínsecas das rochas e, geralmente, está associado à elevada porosidade, elevada permeabilidade e sua constituição mineralógica. Essas manchas causam um problema extremamente grave, pois colocam em risco a sua comercialização, afetando o padrão estético. Atualmente, o setor vem enfrentando problemas sérios de manchamentos em diversas rochas já prontas e acabadas, acarretando diversos prejuízos no setor de exportação. Dessa forma, se faz necessário à realização de estudos para determinação de suas possíveis causas e métodos de remoção que, neste caso, é de suma importância para os produtores de rochas ornamentais.

2. Objetivo

Este trabalho teve como objetivo verificar a ação do intemperismo (SO₂, raios-UV e névoa salina) em quartzitos ornamentais que tiveram manchas ferruginosas limpas com ácido oxálico com o intuito de observar se a limpeza da mancha foi eficiente ou se retornará pela ação do tempo.

3. Material e Métodos

3.1. Amostragem

As amostras de quartzito ornamental que apresentavam manchas são provenientes de uma empresa do Estado da Bahia, e o ácido oxálico é oriundo da empresa Merck.

3.2. Caracterização química e mineralógica

O quartzito ornamental foi caracterizado quimicamente e mineralogicamente por meio de fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX), tanto da área sem alteração, quanto da área que continha manchas. Foi necessário cominuir a amostra para diâmetro inferior à 105 μm , por meio de moinho de bolas centrífugo de laboratório e uma peneira com a granulometria especificada anteriormente. A técnica de difração de raios-X (DRX) foi realizada no equipamento D4 Endeavor da Bruker e a técnica de Espectrômetro por fluorescência de raios-X – WDS (FRX) foi realizada no equipamento da marca Panalytical, modelo Axios Max. As análises foram realizadas no laboratório de Análises Químicas e Mineralógicas (COAM-CETEM).

3.3. Remoção da mancha ferruginosa

Os fragmentos de quartzito ornamental contendo manchas foram submetidos em soluções de ácido oxálico a 30%, 50% e 70% à temperatura ambiente de 25°C.

3.4. Câmaras de alterabilidade

As rochas limpas já isentam de manchas, foram submetidas aos ensaios de alterabilidade em câmaras de Névoa Salina, SO_2 e UV durante 54 horas, sendo avaliado o valor médio da luminosidade (L) após os ensaios a fim de verificar o retorno das manchas.

3.4.1. Ataque salino

Primeiramente, os corpos de prova foram lavados com água destilada e posteriormente secos. A secagem foi realizada em torno de 70° C.

Após a retirada dos corpos de prova da estufa, determinaram-se as condições colorimétricas dos corpos de prova e foram colocados na câmara de salinidade sendo submetidos a 9 ciclos (perfazendo 54 horas).

A cada ciclo, os corpos-de-prova foram retirados da câmara para avaliação das condições colorimétricas da rocha em estudo.

3.4.2. Ataque de SO_2

Os corpos de prova foram submetidos em câmara modelo Bass UK à temperatura de 40°C em 6 ciclos de 24h, dos quais 8h expostos ao dióxido de enxofre e 1 h a ventilação ambiente o que caracterizou a conclusão de 1

ciclo. Por fim, os corpos de prova foram lavados, secos e determinadas às condições de cor e brilho das rochas em estudos por ciclo para melhor controle da luminosidade da amostra. O ensaio foi realizado segundo a norma NBR 8096, e ao final do ensaio os corpos de prova avaliados mecanicamente (ASTM D695).

3.4.3. Ataque de raios ultravioletas (UV)

Primeiramente mediu-se o brilho e a cor dos corpos de prova, após terem sido secos em estufa por 24 h a 70°C. Posteriormente, os mesmos foram colocados na câmara e iniciou-se o processo de exposição aos raios-UV. Ao final de 6 ciclos de 9 horas de radiação, realizou-se o mesmo procedimento de medição de brilho e cor, além de se observar possíveis alterações superficiais. A câmara simula raios solares que provocam a degradação da superfície dos materiais expostos ao ar livre. O ensaio seguiu a norma ASTM G 53/198 (ASTM D695).

3.4.4 Cor e brilho

A avaliação colorimétrica foi realizada utilizando um espectrofotômetro portátil da marca BYK-Gardner modelo *spectro-guide sphere gloss* para determinação dos valores nos eixos a, b e L. No presente estudo só foi considerado o valor de L, pois a avaliação de interesse era apenas verificar a variação da luminosidade do material antes e depois dos ensaios nas câmaras de intemperismo acelerado.

4. Resultados e Discussão

4.1. Avaliação macroscópica da rocha

A Figura 1 apresenta o aspecto macroscópico da rocha, onde se observam cristais de quartzo leitoso e manchas de tons ferruginosos nas fraturas abertas e não abertas.



Figura 1. Aspecto geral das rochas contendo manchas.

4.2. Fluorescência de raios-X (FRX)

A Tabela 1 apresenta o resultado da fluorescência de raios-X da rocha e da região manchada. Na região manchada, observam-se teores de silício de aproximadamente 76% e 9% de alumínio, relacionados com a composição da rocha. No entanto, há uma quantidade substancial de ferro, 12%, indicando que este elemento é o responsável pela mancha. Já a região sem mancha apresenta mais de 99% de silício, indicando se tratar de um quartzito.

Tabela 1. Composição química (%).

Elementos	Área manchada (%)	Rocha (%)
Si	75,80	99,30
Al	8,19	0,12
Ti	1,29	--
V	0,83	--
Cr	0,64	--
Fe	12,20	0,16
Co	0,97	--
Zr	0,09	--

4.3. Difração de raios- X (DRX)

A Figura 2 apresenta o difratograma de raios-X da amostra onde se verifica que o quartzo representa a totalidade da amostra, corroborando se tratar de um quartzito.

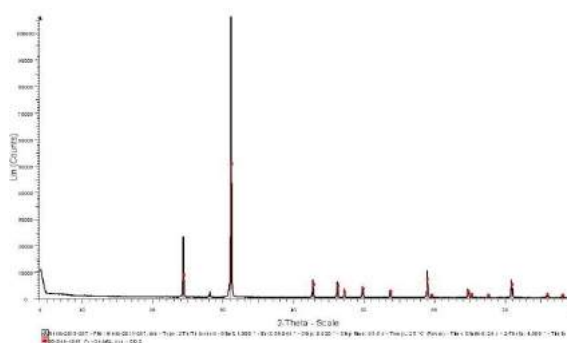


Figura 2. Difratograma de Raios-X da amostra.

4.4. MEV/EDS

A Figura 3 apresenta a microscopia eletrônica de varredura da região manchada presente na rocha e a Figura 4 o resultado do EDS onde se corrobora que a mancha se trata de ferro, correspondendo a quase 70% dessa alteração que MEV/EDS está associado com 14% de oxigênio. Observam-se ainda cerca de 7% de silício, 6% de alumínio e 3% de titânio. Dessa forma, verifica se que a mancha se tratava de um óxido de ferro.

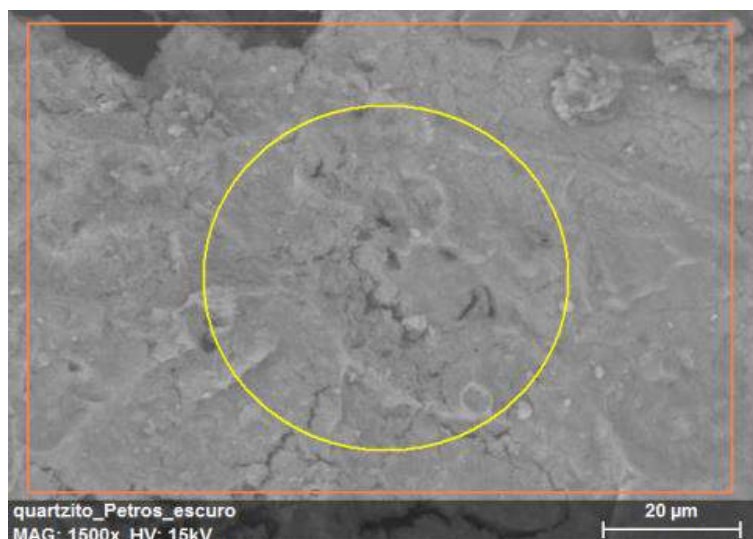


Figura 3. MEV da região manchada.

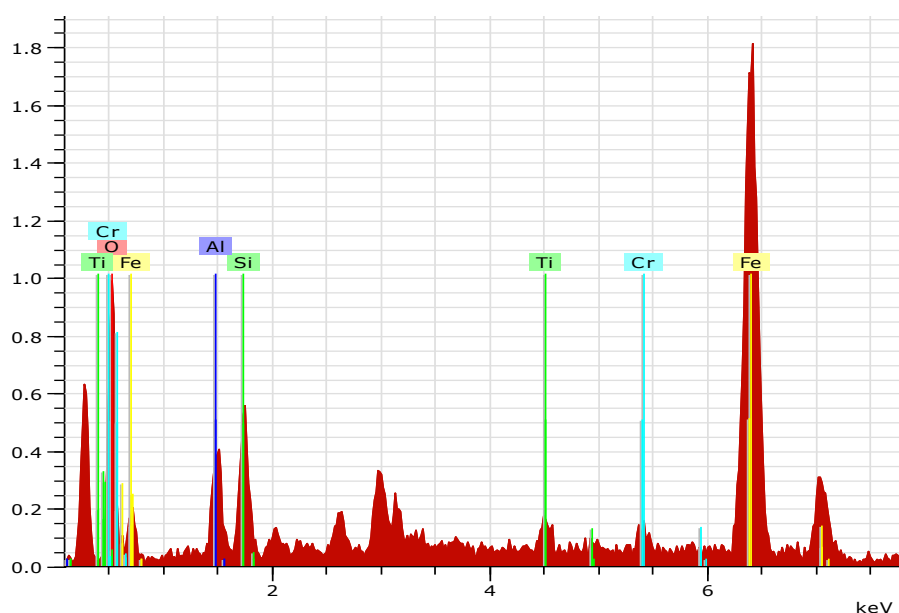


Figura 4. EDS da região manchada

4.5. Estudo de remoção e verificação da volta da mancha ferruginosa

Na Figura 5 apresenta-se o comportamento da luminosidade (L) das rochas limpas com ácido oxálico nas concentrações 30% 50% e 70% à 25°C. Inicialmente, a região manchada apresentava valores de L inferior a 50°, caracterizando material como escuro (área manchada) e após a limpeza, o material apresentava um valor de L de 70°, que foram submetidos nas câmaras. Observa-se que a ação dos raios-UV e do SO₂ não é significativa a ponto de alterar substancialmente os valores de L. No entanto, quando submetidas à ação do cloreto de sódio, observa-se uma diminuição de L para valores em torno de 60°, indicando que, possivelmente há ferro ainda na estrutura da rocha, que foi oxidado pela ação do sal e que futuramente haverá formação de manchas. Dessa forma, deve-se realizar um trabalho de limpeza com ácido oxálico em um tempo maior de exposição.

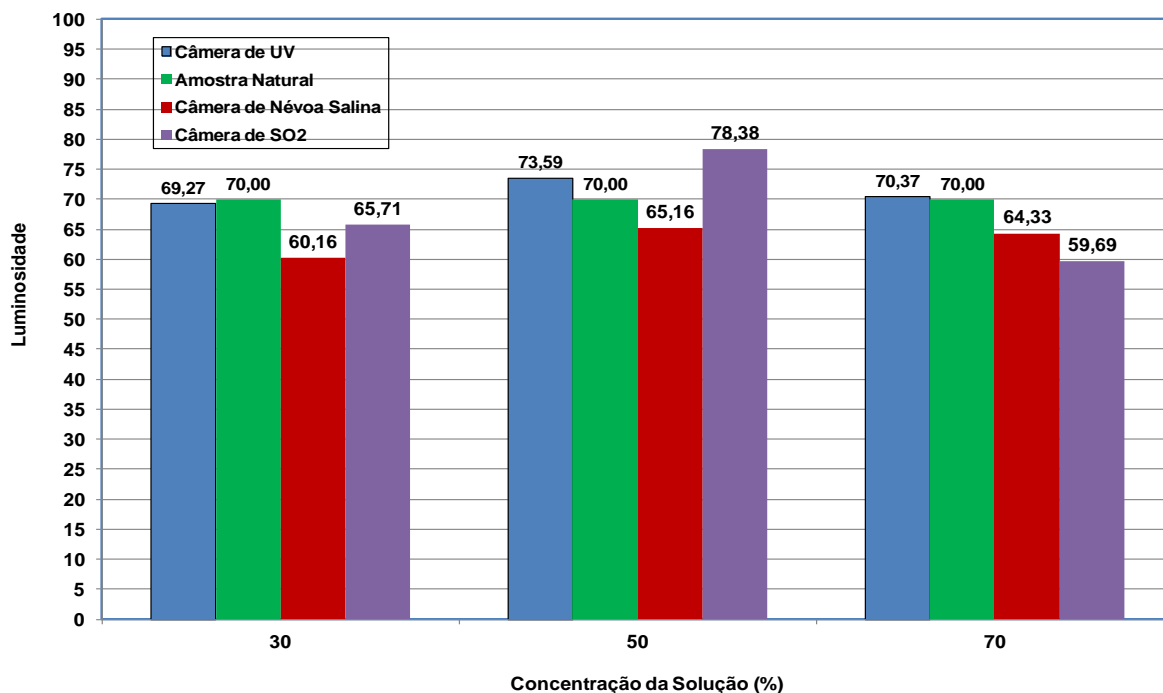


Figura 5. Luminosidade (L) versus concentração (%) das soluções de ácido oxálico.

5. Conclusão

Pode-se concluir que a mancha encontrada no quartzito se tratava de ferro, correspondendo a 12% da amostra, com padrão colorimétrico de luminosidade (L) inferior a 50°, indicando o quão escura estava a rocha por conta da mancha. Após a ação do ácido oxálico à 25°C obtém-se a remoção da mancha após mais de 350 h de ação do ácido, chegando-se a um valor de L de 70°. Em relação ao comportamento das rochas frente às câmaras de intemperismo acelerado, comprovou-se que após as amostras ficarem expostas à ação dos raios solares e ao dióxido de enxofre as manchas não retornaram indicando que a ação do ácido oxalato foi eficiente na remoção da mancha. No entanto, quando expostas ao cloro de sódio, verifica-se uma pequena alteração cromática de 70 para 60° indicando um ligeiro escurecimento, podendo indicar que o ferro possa estar contido no interior da rocha e estar se oxidando.

6. Agradecimento

Ao CETEM pela infraestrutura, ao CNPq pelo apoio financeiro. Agradecimento especial aos amigos Carlos Alberto, Marcell Nascimento, Isaias Viana, Rosana Coppedê, Lucas Rabello, Jorge Andrade, Leonardo Cattabriga, Bruna Azevedo, Amanda Mozer e a todos os colegas e amigos que contribuíram de forma direta ou indireta para o sucesso deste projeto.

7. Referências Bibliográficas

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1983 NBR 8094/83: Material metálico revestido e não revestido – Corrosão por exposição à névoa salina, Rio de Janeiro.

_____. (1983) NBR 8095/83: Material metálico revestido e não revestido – Corrosão por exposição à umidade, Rio de Janeiro.

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

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

CHIODI FILHO, C. e CHIODI, D.K., (2013) O setor de rochas ornamentais no Brasil, capítulo 10, **Tecnologia de Rochas Ornamentais: pesquisa, lavra e beneficiamento, 2013**, CETEM/MTCI, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

FRASCÁ, M.H.B.O.; (2003) **Estudos experimentais de alteração acelerada em rochas graníticas para revestimento** - Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, Brasil.

VIDAL, F.W.H.; CASTRO, N.F. e FRASCÁ, M.H.B.O., (2013) Introdução, Capítulo 1, **Tecnologia de Rochas Ornamentais: pesquisa, lavra e beneficiamento, 2013**, CETEM/MTCI, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.

Levantamento de resíduos e rejeitos e o potencial de diversificação de produtos da atividade mineral na região centro-oeste para agrominerais

Waste and tailings survey and the diversification potential of mineral activity products in the midwest region for agrominerais

Patrick dos Santos Alves
Bolsista PCI, Técnico Químico

Marisa Bezerra de Mello Monte
Supervisora, Engenheira Química, Dr^a.

Resumo

Neste trabalho foi avaliado 3 amostras de resíduos provenientes de 2 mineradoras localizadas na região Centro-Oeste do Brasil frente aos requisitos especificados pela Instrução Normativa nº 5 do MAPA para possível uso como remineralizadores. A amostra 1 apresentou uma distribuição granulométrica predominante (> 98,5%) como filler e as amostras 2 e 3 com percentuais próximos de 50% como farelo e de 34 a 21,6% como filler, respectivamente. Quanto ao requisito soma de bases, as amostras 1 e 2 apresentaram teores de 8,8 e 7,1%, respectivamente, abaixo do mínimo recomendado (9%), já a amostra 3 apresentou um valor acima (33,5%). O teor de K₂O foi superior a 1% em todas as amostras. O teor de quartzo (SiO₂) livre foi superior a 25% nas amostras 1 e 2, já na amostra 3 este valor ficou abaixo, correspondendo a 2,5%. Os teores dos elementos potencialmente tóxicos (As, Cd, Hg e Pb) ficaram abaixo do limite estabelecido para todas as 3 amostras de resíduos.

Palavras chave: Caracterização, resíduos, remineralizadores, rochagem.

Abstract

In this work 3 waste samples from 2 miners located in the Midwest region of Brazil were evaluated against the requirements specified by Normative Instruction 5 of MAPA for possible use as remineralizers. Sample 1 had a predominant particle size distribution (> 98.5%) as filler and samples 2 and 3 with percentages close to 50% as bran and 34 to 21.6% as filler, respectively. As for the total of bases requirement, samples 1 and 2 presented contents of 8.8 and 7.1%, respectively, below the minimum recommended (9%), while sample 3 presented a value above (33.5%). K₂O content was greater than 1% in all samples. The free quartz (SiO₂) content was higher than 25% in samples 1 and 2, but in sample 3 this value was below, corresponding to 2.5%. Potentially toxic element contents (As, Cd, Hg and Pb) were below the limit for all 3 residue samples.

Key words: Characterization, waste, remineralizers, rock.

1. Introdução

Segundo a Companhia Nacional de Abastecimento (Conab) a região Centro-Oeste que contempla os estados de Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul, além do Distrito Federal deve liderar mais uma vez a produção agrícola brasileira. A região produzirá 111,1 milhões de toneladas de grãos, de um total de 242,1 milhões de toneladas projetadas para a safra 2018/2019, correspondendo a 45,9% da produção do país (CONAB, 2019).

Para alcançar esta produção em solos ácidos e pobres em nutrientes é necessária a utilização de quantidades elevadas de fertilizantes, que englobam cerca de 40% dos custos variáveis de produção (OLIVEIRA, 2008). Segundo Associação Nacional para Difusão de Adubos (Anda) a produção nacional em 2018 foi de 8,17 milhões de toneladas de fertilizantes, culminando na importação de mais de 27 milhões de toneladas (ANDA, 2019). Portanto, a agricultura brasileira está bastante dependente dos fertilizantes e de seu mercado internacional, que torna o país vulnerável neste aspecto.

Uma tentativa de diminuir esta dependência seria o uso de fontes alternativas de nutrientes provenientes de rochas e agrominerais disponíveis nas proximidades das áreas de aplicação e plantio (VAN STRAATEN, 2010). Remineralização e rochagem são termos usados para designar uma técnica de fertilização natural capaz de recompor os nutrientes em solos empobrecidos pelo intemperismo/lixiviação, sem afetar o equilíbrio do meio ambiente. Por definição, remineralizador é um material de origem mineral que sofreu apenas redução e classificação de tamanho de partícula por processos mecânicos e que, quando aplicado ao solo, altera os seus índices de fertilidade, por meio da adição de macronutrientes e micronutrientes para as plantas, promovendo assim, a melhoria de suas propriedades físicas, físico-químicas ou da atividade biológica do solo (BRASIL, 2004).

De acordo com a Instrução Normativa nº 5 de 2016, os remineralizadores devem apresentar algumas especificações e garantias mínimas, dentre estas, pode-se destacar: (i) ter especificação quanto a sua natureza física, ou seja, sua granulometria (filler, pó ou farelo); (ii) a soma de bases (CaO, MgO, K₂O) deve ser igual ou superior a 9% (p/p); (iii) teor de óxido de potássio (K₂O) igual ou superior a 1% (p/p); (iv) teor de quartzo (SiO₂) livre superior a 25% (v/v); (v) teores de elementos potencialmente tóxicos para: As < 15 ppm, Cd < 10 ppm, Hg < 0,1 ppm, Pb < 200 ppm (BRASIL, 2016).

2. Objetivo

O presente estudo tem por objetivo geral a caracterização tecnológica de 3 resíduos provenientes de 2 mineradoras localizadas na região Centro-Oeste frente aos requisitos especificados pela Instrução Normativa nº 5 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) para possível uso como remineralizadores. Dentre os objetivos específicos destacam-se: (i) classificação dos resíduos em relação a sua distribuição granulométrica; (ii) análise do teor de óxidos dos resíduos através da técnica de Fluorescência de Raios X; (iii) análise de quartzo e outras fases mineralógicas dos resíduos através da técnica de Difractometria de Raios X; (iv) análise da concentração dos principais elementos químicos que constituem os resíduos através da técnica de Espectrometria de Emissão Óptica (ICP-OES) e Absorção Atômica (AAS).

3. Material e Métodos

3.1. Obtenção dos resíduos

As amostras com cerca de 50 kg foram obtidas de 2 mineradoras distintas localizadas na região Centro-Oeste. As amostras 1 e 2 foram obtidas da Pedreira Goiás Ltda localizada na Rodovia BR 060, Km 95, S/N, Abadiânia-GO que comercializa diferentes tamanhos de brita e pó de brita. Já a amostra 3 foi obtida da Brasil Minérios S/A localizada na Rodovia GO 164 - Km 16, S/N, São Luis de Montes Belos-GO que comercializa um concentrado de vermiculita.

3.2. Distribuição granulométrica

Inicialmente os 50 kg de cada amostra de resíduo foi submetida a secagem durante 24 h a 60° C, posteriormente, foi efetuada a homogeneização em pilha piramidal longitudinal, na qual foram quarteadas subamostras com cerca de 5 kg, utilizando uma delas para procedimento de distribuição granulométrica para as diferentes frações (+4,8 mm; -4,8 +2,8 mm; -2,8 +2,0 mm; -2,0 +0,84 mm; -0,84 +0,3 mm; e -0,3 mm). A distribuição granulométrica foi realizada por peneiramento a seco através de uma série de peneiras padrão no aparelho *Ro-tap*.

3.3. Fluorescência de raios X

A determinação química quantitativa elementar que compõe os resíduos foi realizada por análise de Fluorescência de Raios X (FRX) em um equipamento *PanAnalytical*, modelo *AXIOS MAX*, utilizando o método *standardless* (análise semi quantitativa) para leitura das amostras. Essas amostras foram preparadas por fusão na diluição de 1 para 10 utilizando como fundente a mistura de boratos ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - LiBO_2) da *Maxxifluxi*.

3.4. Difractometria de raios X

O difratograma de raios X foi obtido mediante a análise de aproximadamente 3,0 g de resíduos em pó, previamente homogeneizadas, em um equipamento *Bruker-D4 Endeavor*. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 em software *Bruker DiffracPlus*. Para determinação das diferentes fases minerais dos resíduos foi realizada uma análise quantitativa a partir dos dados de raios X. O cálculo foi realizado pelo método de refinamento de espectro multifásico total (Método de Rietveld), com software *Bruker AXS Topas*, v. 3.0.

3.5. Espectrometria de emissão óptica e absorção atômica

Para determinação dos elementos foi necessário a decomposição de cerca de 10 g de cada amostra através de abertura por água régia (HCl e HNO_3) para posterior leitura no ICP-OES modelo Optima DV 4300 (Perkin Elmer) de Al, Na, K, Ca, Mg, B, Cu, Fe, Mn, Zn, Co, Cd, Pb, As, Mo, P e S. Para determinação de Hg a decomposição foi realizada com água régia (HCl e HNO_3) e soluções oxidantes ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e $\text{HNO}_3 \cdot \text{HCl}$) para posterior leitura em AAS modelo SpectrAA-55B (Agilent).

4. Resultados e Discussão

4.1. Distribuição granulométrica

Na Tabela 1 e 2 são apresentados os resultados da distribuição granulométrica a seco das 3 amostras de resíduos em estudo e as especificações de natureza física referente a classificação dos remineralizadores quanto a sua distribuição granulométrica, respectivamente. Pode-se observar que nenhuma das amostras de resíduos encontram-se totalmente enquadradas em uma classe (farelo, pó e filler). Porém, a amostra 1 mostra-se mais próxima da classificação de filler, uma vez que 98,5% da massa de partículas são passantes na peneira de 0,3 mm. Já as amostras 2 e 3 assemelham-se mais em relação as suas distribuições granulométricas, onde praticamente 50% da massa de partículas encontram-se na classificação farelo, concentrando-se nas frações -4,8 a +0,84 mm, os outros 34% encontram-se na classificação filler para a amostra 2 e 21,6% para a amostra 3.

Tabela 1. Distribuição granulométrica dos resíduos.

Tamanho (mm)	Massa Acumulada Passante (%)		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
-4,8 +2,8	99,81	90,37	85,98
-2,8 +2,0	99,56	78,21	73,86
-2,0 +0,84	99,02	52,29	47,01
-0,84 +0,3	98,58	34,06	21,63
-0,30 (Fundo)	0,00	0,00	0,00

Tabela 2. Especificação de natureza física dos remineralizadores (BRASIL, 2016).

Especificação de Natureza Física	Garantia Granulométrica	
	Peneira	Partículas Passantes (p/p)
Filler	0,3 mm (ABNT nº 50)	100%
	2,0 mm (ABNT nº 10)	100%
Pó	0,84 mm (ABNT nº 20)	70% mínimo
	0,3 mm (ABNT nº 50)	50% mínimo
Farelo	4,8 mm (ABNT nº 4)	100%
	2,8 mm (ABNT nº 7)	80% mínimo
	0,84 mm (ABNT nº 20)	25% máximo

4.2. Fluorescência de raios X

A Tabela 3 apresenta a determinação semiquantitativa dos óxidos dos elementos para as 3 amostras de resíduos. A análise por FRX comprovou a presença majoritária de SiO₂ nas 3 amostras (43 a 65%), seguido de Al₂O₃ (11 a 18%) e Fe₂O₃ (6 a 8%), na amostra 3 o teor de MgO mostra-se significativo (22%). Embora todas as

3 amostras tenham obtido valores de K₂O maiores que 1%, em relação a soma de bases (CaO, MgO, K₂O), pode-se observar que somente a amostra 3 atingiu o critério mínimo de 9%, correspondendo ao valor de 33,5%, as amostras 1 e 2 obtiveram os valores de 8,8 e 7,1%, respectivamente.

Tabela 3. Teores dos óxidos dos resíduos.

Amostra	Teor (%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	*PF
1	57,9	18,6	8,64	0,98	3,56	1,16	0,22	1,7	4,27	0,05	2,92
2	65,3	15,2	7,44	1,32	2,59	0,98	0,2	1,67	3,2	0,09	2,01
3	43,5	11,7	6,51	3,49	22,3	1,41	0,01	0,27	7,75	0,06	3,00

*Perda ao fogo

4.3. Difractometria de raios X

As Figuras 1, 2 e 3 mostram os difratogramas de raios X das amostras de resíduos 1, 2 e 3, além da quantificação dos teores dos minerais obtidos a partir do refinamento pelo método de Rietveld, respectivamente. Pode-se observar que os difratogramas obtidos das amostras 1 e 2 (Figuras 1 e 2) são praticamente idênticos mostrando a predominância do quartzo (SiO₂), correspondendo aos percentuais de 33,2 e 30,7%, respectivamente. De acordo com a Instrução Normativa nº 5 estes percentuais encontram-se acima do valor máxima permitido que corresponde a 25%. Porém, deve-se resaltar os elevados teores de biotita - K(Mg,Fe)₃(AlSi₃O₁₀)(F,OH)₂ e muscovita - KAl₂(Si₃Al)O₁₀(OH,F)₂, todos minerais portadores de K. Já na amostra 3 (Figura 3) o teor de quartzo é de 2,5%, ou seja, 10 vezes menor ao limite máximo. Como era de se esperar, a amostra 3 possui elevado teor de vermiculita - (MgFe,Al)₃(Al,Si)₄O₁₀(OH)₂.4H₂O.

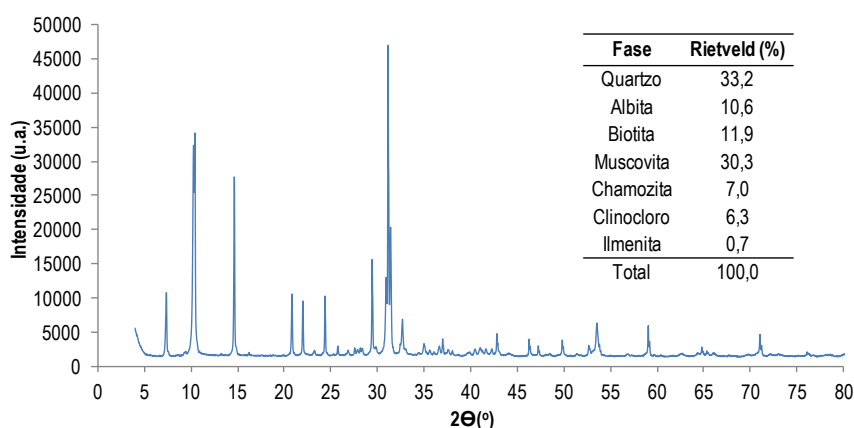


Figura 1. Difractograma de raios X e teor dos minerais (Amostra 1).

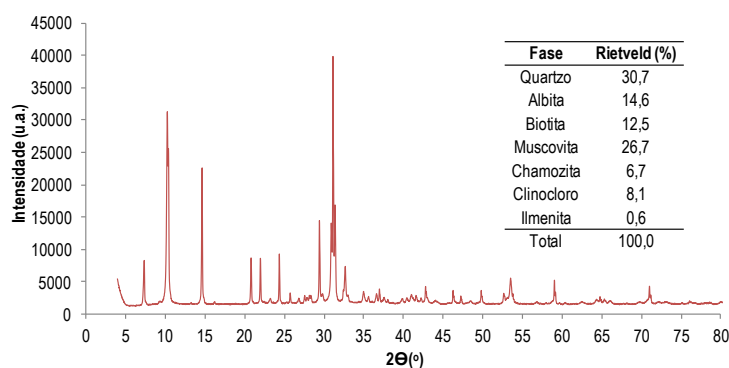


Figura 2. Difratoograma de raios X e teor dos minerais (Amostra 2).

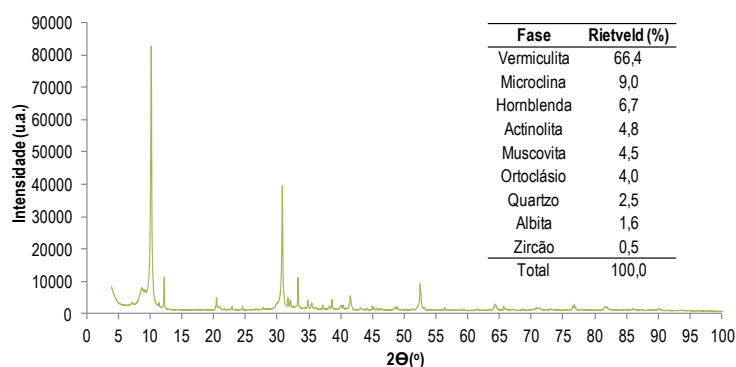


Figura 3. Difratoograma de raios X e teor dos minerais (Amostra 3).

4.4. Espectrometria de emissão óptica

A Tabela 4 mostra os principais elementos constituintes das 3 amostras de resíduos, pode-se perceber que todas as 3 amostras possuem os valores abaixo dos limites para a série de elementos potencialmente tóxicos que constam na Instrução Normativa nº 5, ou seja, As < 15 ppm, Cd < 10 ppm, Hg < 0,1 ppm e Pb < 200 ppm. Valores elevados de Al e Na em solos ácidos e com elevados índices de transpiração mostram-se preocupantes uma vez que a toxidez destes é um fator importante que limita a produtividade das diversas culturas. Sabe-se que os nutrientes são elementos essenciais para o crescimento e produção dos vegetais, sendo assim, pode-se observar também valores elevados de alguns macronutrientes primários nas amostras como o P, Ca e S (amostras 1 e 2) e, K e Mg (amostra 3), além é claro de alguns micronutrientes como Cu e Zn (amostras 1 e 2), Co e Mn (amostra 3) e Fe (amostras 1, 2 e 3).

Tabela 4. Principais elementos constituintes dos resíduos (Elementos tóxicos, macro e micronutrientes).

Amostra	Elementos (ppm)															
	Tóxicos				Macronutrientes						Micronutrientes					
	Hg	Cd	As	Pb	Al	Na	P	K	Ca	Mg	S	Co	Cu	Fe	Mn	Zn
1	<0,05	0,06	<1,0	5,9	28900	<100	904	13000	3800	18300	500	30,7	62,2	50800	185	108
2	<0,05	0,03	<1,0	3,5	19100	100	703	8000	5000	11600	3400	24,9	62,5	37300	175	66
3	<0,05	0,02	<1,0	2,0	61500	1300	<50	73200	1200	108800	<100	61,9	3,6	41700	316	36

5. Conclusão

Este estudo avaliou por meio da caracterização tecnológica 3 amostras de resíduos frente aos requisitos especificados pela Instrução Normativa nº 5 do MAPA para possível uso como remineralizadores. Diante dos resultados obtidos, apresentados e discutidos no presente trabalho, pode-se concluir que o maior percentual em massa de partículas passantes na amostra 1 encontram-se como filler, já nas amostras 2 e 3, cerca de 50% encontram-se como farelo e 34% e 21,6% como filler, respectivamente. Todas as amostras apresentaram teor de K₂O maiores que 1%, já em relação a soma de bases (CaO, MgO, K₂O), somente a amostra 3 atingiu o critério mínimo de 9%. Com relação ao teor de quartzo (SiO₂) livre, as amostras 1 e 2 excederam o limite de 25%, correspondendo aos percentuais de 33,2 e 30,7%, respectivamente, já a amostra 3 encontra-se bem abaixo do limite correspondendo ao valor de 2,5%. A concentração dos elementos tóxicos As, Cd, Hg e Pb apresentaram-se abaixo dos limites estabelecidos pela Instrução Normativa nº 5, porém, apresentando índices elevados de Al e Na, além de alguns macro e micronutrientes.

6. Agradecimento

O CETEM gostaria de agradecer o fomento concedido pelo Ministério de Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações e as mineradoras Pedreira Goiás Ltda e Brasil Minérios S/A que forneceram as amostras para o desenvolvimento deste trabalho.

7. Referências Bibliográficas

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Série Histórica de Produção por Unidades da Federação. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras>>. Acesso em: 20 set. 2019.

ANDA - Associação Nacional para Difusão de Adubos. Pesquisa Setorial: Principais Indicadores do Setor de Fertilizantes. Disponível em: <http://anda.org.br/wp-content/uploads/2019/09/Principais_Indicadores_2019.pdf>. Acesso em: 20 set. 2019.

VAN STRAATEN, P. Rochas e Minerais como Fertilizantes Alternativos na Agricultura: Uma Experiência Internacional. In: Agrominerais para o Brasil. Eds. Francisco R. C. Fernandes, Adão B. da Luz, Zuleica C. Castilhos. – Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 303 p., 2010.

BRASIL. Decreto nº 4.954, de 14 de Janeiro de 2004. Altera o Anexo ao Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004, que aprova o Regulamento da Lei no 6.894, de 16 de dezembro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, ou biofertilizantes, remineralizadores e substratos para plantas destinados à agricultura. (Redação dada pelo Decreto nº 8.384, de 2014), 44 p., 2004.

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

Processamento de amostras de rochas para o desenvolvimento de materiais de referência de remineralizadores de solo

Rock sample processing for development of soil remineralizer reference materials

Roberto Lustosa Pereira
Bolsista PCI, Técnico Químico

Patrícia Correa Araújo
Supervisora, Tec. Química, M.SC.

Maria Alice C. de Goes
Supervisora, Eng. Metalúrgica, D.SC.

Resumo

Amostras de rochas diabásicas e basálticas foram submetidas a operações de cominuição e homogeneização, utilizando britagem, e posterior moagem em moinho de bolas Paul O Abbe CLM 40 revestido em alumina de alta densidade, para produção de materiais de referência de remineralizadores de solo. Os procedimentos de processamento de material e amostragem utilizados nos ensaios de determinação do tempo de moagem necessário para obtenção de um produto com aproximadamente 95% passante em 0,075 mm, utilizando o moinho teste em aço inox e o moinho Paul O Abbe CLM 40, se mostraram ser adequados e foram validados com o resultado do peneiramento, a seco, de todo produto de moagem das matérias-primas procedentes das pedreiras Pirajú e Diabásio.

Palavras chave: moinho de bolas, rochas, materiais de referência.

Abstract

Diabase and basaltic rocks samples were submitted to comminution and homogenization operations, using crushing and subsequent milling in high density alumina mill to produce reference materials from soil remineralizers. The material processing and sampling procedures used in the tests to determine the grinding time required to obtain a product with approximately 95% pass through 0.075 mm, using the stainless steel test mill and the Paul O Abbe CLM 40 mill, proved to be suitable and were validated with the result of dry sieving of the whole grinding product of the raw materials coming from the Pirajú and Diabásio quarries.

Key words: ball mill, rocks, reference materials.

1. Introdução

A produção de material de referência certificado de agrominerais é um dos projetos do Subprograma II – Agrominerais do Programa Minerais Estratégicos do Plano Diretor do CETEM (2017-2021). No desenvolvimento de um material de referência, a etapa de processamento da matéria prima tem por objetivo preservar a integridade do material e garantir que a homogeneidade entre unidades de material de referência seja adequada ao uso pretendido. Este é um requisito de produção exigido para os produtores de material de referência, segundo a norma ABNT NBR ISO 17034 (ABNT, 2017).

Rochas e minérios, assim como outros materiais de origem natural, são heterogêneos. Procedimentos de cominuição e homogeneização reduzem a heterogeneidade do material, possibilitando a obtenção de unidades de material de referência representativa do todo amostrado (CETEM, 2018). As operações de fragmentação de rochas compreendem diversos estágios até sua adequação ao uso pretendido. A moagem é o último estágio do processo de fragmentação. Neste estágio as partículas são reduzidas, pela combinação de impacto, compressão, abrasão e atrito, a um tamanho adequado (FIGUEIRA et al., 2004).

Duas amostras de basalto e duas amostras de diabásio provenientes das Pedreiras Siqueira, Pirajú, Diabásio e Mandaguari, respectivamente, estão sendo processadas no Laboratório do Programa Material de Referência Certificado - PMRC do CETEM. A realização da moagem de amostras de rochas utilizando o moinho de bolas da marca Paul O Abbe CLM 40, revestido de blocos de cerâmica 90% alumina de alta densidade, com diâmetro interno de 0,5334 m e comprimento interno de 0,6858 m, e meio moedor composto por bolas de cerâmica 90% alumina de alta densidade, com diâmetros de 24,5 mm e 12,7 mm, apresenta as seguintes vantagens: a capacidade de processamento de cargas relativamente grandes, quando comparado a moinhos de laboratório (menor escala), e a prevenção de possíveis contaminações da amostra, requisito chave no processamento de materiais de referência. Por outro lado, o descarregamento total do moinho é uma operação trabalhosa, tendo em vista a capacidade de carga que ele comporta. Este fato dificulta a realização de ensaios para determinação do tempo de moagem, nos quais, em intervalos regulares, o moinho é esvaziado e o material é amostrado para a análise granulométrica a úmido. Para a determinação do tempo de moagem necessário para obtenção de um produto com aproximadamente 95% passante em 0,075 mm, optou-se por realizar ensaios preliminares utilizando um moinho teste, em aço inox, com diâmetro interno de 0,1524 m e comprimento interno de 0,3048 m (GOES & ARAUJO, 2019). O tempo de moagem no moinho de produção Paul O. Abbe CLM 40 foi estimado a partir do valor da taxa específica de moagem, calculada com as condições de operação e tempo de moagem do moinho teste, e dos valores de massa de alimentação e potência calculados com base nas condições de operação do moinho de produção (GOES et al, 2019).

2. Objetivo

O objetivo do presente trabalho é descrever o processamento das amostras de basalto e diabásio para a realização dos ensaios de determinação do tempo de moagem necessário para obtenção de um produto com aproximadamente 95% passante em 0,075 mm, utilizando o moinho teste em aço inox e o moinho Paul O Abbe CLM 40.

3. Material e Métodos

Para a realização do ensaio de moagem, o material acima de 2,38 mm foi britado para garantir um tamanho máximo de partícula menor que 2,5 mm (tamanho máximo de partícula 10 vezes menor que o diâmetro da maior bola). O material passante em 2,38 mm foi homogeneizado em homogeneizador do tipo V por 3 horas e, em seguida, submetido às etapas de homogeneização, quartearamento e divisão utilizando alimentador vibratório e divisor rotativo, com doze coletores acoplados. A velocidade do alimentador foi ajustada para obtenção de um fluxo de material homogêneo e contínuo. O quartearamento do material foi realizado juntando os quartos opostos e retornando o material ao silo do alimentador vibratório. A Figura 1 mostra o processo de amostragem e o esquema de quartearamento do material. As amostras geradas (Tabela 1) foram armazenadas em sacos plásticos e identificadas com etiquetas.

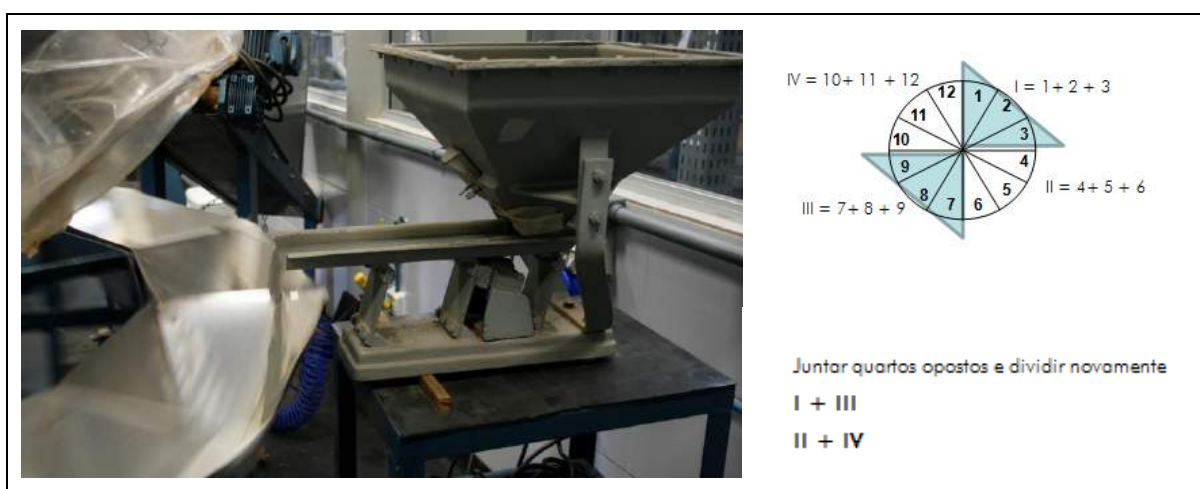


Figura 1. Processo de amostragem e esquema de quartearamento.

Tabela 1. Massa das amostras geradas após homogeneização, quartearamento e divisão do material.

Amostras	Siqueira (kg)	Piraju (kg)	Diabásio (kg)	Mandaguari (kg)
AM1	7,18	5,81	3,83	4,05
AM2	7,18	5,77	3,82	4,04
AM3	7,19	5,78	3,81	4,03
AM4	7,17	5,80	3,83	4,02
AM5	7,16	5,80	3,82	4,05
AM6	7,18	5,77	3,83	4,03
AM7	7,18	5,80	3,81	4,03
AM8	7,19	5,78	3,82	4,05
AM9	7,19	5,79	3,81	4,05
AM10	7,17	5,79	3,83	4,02
AM11	7,17	5,80	3,83	4,04
AM12	7,17	5,80	3,81	4,05

De cada matéria-prima, a amostra AM12 foi selecionada para a confecção de uma pilha cônica e, em seguida, de uma pilha longitudinal de seção triangular para retirada de subamostra, com 1 a 2 kg de massa, para a alimentação dos ensaios de moagem com o moinho teste em aço inox. O restante do material foi utilizado nos ensaios de moagem com o moinho Paul O Abbe CLM 40.

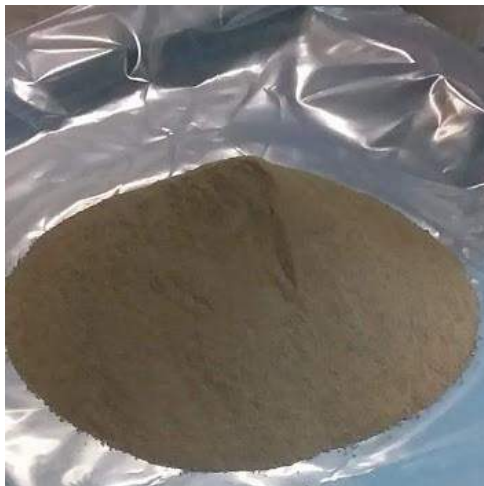


Figura 2. Pilha cônica



Figura 3. Pilha longitudinal de seção triangular

3.1. Ensaio com moinho teste em aço inox

As condições de operação dos ensaios de moagem com moinho teste, em aço inox, com diâmetro interno de 0,1524 m e comprimento interno de 0,3048 m (Figura 4), são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Condições de operação com moinho teste em aço inox (GOES et al, 2019).

Amostras	Massa alimentação (kg)	Carga de bolas de alumina (kg)		Velocidade (rpm)
		Diâmetro 1"	Diâmetro 1/2"	
Pedreira Diabásio (diabásio)	1,7	2,5	2,5	71
Pedreira Mandaguari (diabásio)	1,8	2,8	2,8	71
Pedreira Siqueira (basalto)	1,5	2,4	2,4	71
Pedreira Piraju (basalto)	1,3	2,2	2,2	71



Figura 4. Moinho teste em aço inox.

Os ensaios de moagem foram realizados em intervalos de 1 hora. Após cada ensaio, o moinho teste foi totalmente descarregado. O material foi utilizado na confecção de pilhas cônica e longitudinal, para retirada de uma subamostra de 100g para a realização de análise granulométrica, a úmido, com peneiras de 0,075 mm e 0,053 mm. As frações retidas e o papel de filtro contendo o material filtrado (passante em 0,053 mm) foram secos em estufa, por cerca de uma hora e meia, a 80°C, e pesados. O tempo total de moagem foi computado quando o resultado da análise granulométrica resultou em % de material retido na peneira de 0,075 mm menor que 5%.

3.2. Ensaio com moinho de bolas Paul O Abbe CLM 40

As condições de operação dos ensaios de moagem com moinho Paul O Abbe CLM 40, com diâmetro interno de 0,5334 m e comprimento interno de 0,6858 m (Figura 5), são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Condições de operação com moinho Paul O. Abbe CLM 40 (GOES et al, 2019).

Amostras	Massa (kg)	Carga de bolas (kg)		Velocidade (rpm)
		1"	½"	
Pedreira Diabásio (diabásio)	45,9	68,9	68,9	35,5
Pedreira Mandaguari (diabásio)	48,7	77,9	77,9	35,5
Pedreira Siqueira (basalto)	43,1	66,5	66,5	35,5
Pedreira Piraju (basalto)	34,8	60,0	60,0	35,5



Figura 5. Moinho Paul O. Abbe CLM-40.

Os ensaios de moagem foram realizados em intervalos de 1 hora. Após cada ensaio, o material dentro moinho foi amostrado, retirando-se uma alíquota a cada ciclo do moinho, em baixa velocidade de rotação. Foram necessários cinco ciclos para compor uma amostra com aproximadamente 2,5 kg. Uma bombona de 50 kg foi colocada na saída do moinho para receber o material descarregado em cada ciclo (Figura 6). Com o objetivo de avaliar a representatividade do procedimento de amostragem empregado, foram retiradas duas amostras na primeira hora de moagem. Cada amostra foi utilizada na confecção de pilhas cônicas e longitudinais de seção

triangular (Figura 7), para retirada de subamostra de 100 g para a realização de análise granulométrica, a úmido, com a seguinte série de peneiras: 1,700 mm; 1,180 mm; 0,850 mm; 0,600 mm; 0,420 mm; 0,300 mm; 0,212 mm; 0,150 mm; 0,106 mm; 0,075 mm e 0,053 mm. As frações retidas e o papel de filtro contendo o material filtrado (passante em 0,053 mm) foram secos em estufa, por cerca de uma hora e meia, a 80°C, e pesados.



Figura 6. Descarregamento moinho.



Figura 7. Pilha longitudinal de seção triangular.

O tempo total de moagem foi computado quando o resultado da análise granulométrica resultou em % de material retido na peneira de 0,075 mm menor que 5%. O moinho foi completamente descarregado e o meio moedor separado do material. Para garantir a obtenção de um produto com aproximadamente 95% passante em 0,075 mm, todo produto de moagem foi peneirado, a seco, em peneirador vibratório eletromecânico redondo, PRD 550 - 3 decks.

4. Resultados e Discussão

Os resultados das análises granulométricas de amostras retiradas após primeira hora de moagem com moinho Paul O Abbe CLM 40 são mostrados na Tabela 4. Observa-se, praticamente, o mesmo valor de % passante em 0,075 mm para as amostras 1 e 2, o que confirma a adequação do procedimento de amostragem empregado.

Tabela 4. Resultados das análises granulométricas de amostras retiradas após primeira hora de moagem.

Matérias-primas	Amostra 1 (%<0,075 mm)	Amostra 2 (%<0,075 mm)
Siqueira	36,66	36,44
Piraju	48,46	48,44
Mandaguari	60,96	61,05
Diabásio	68,82	68,77

Os resultados das análises granulométricas dos ensaios no moinho teste em aço inox e no moinho Paul O Abbe CLM 40 encontram-se na Tabela 5. Observa-se que o tempo de moagem necessário para obtenção de um produto com aproximadamente 95% passante em 0,075 mm no moinho Paul O Abbe CLM 40 foi, aproximadamente, a metade daquele necessário no moinho teste, com exceção para a amostra Siqueira.

Tabela 5. Tempo de moagem - % passante em 0,075 mm.

Amostras	1 h	2 h	3 h	3 ½ h.	4 h	5 h	6 h	7 h	8 h	9 h
Moinho teste										
Siqueira	32,82	52,41	60,99		68,85	77,79	87,45	89,23	92,22	95,15
Piraju	44,69	58,39	67,21		75,25	84,71	89,20	92,59	94,92	96,40
Mandaguari	71,85	79,48	85,08		87,17	90,49	93,12	95,76	-	-
Diabásio	52,73	65,30	74,06		83,93	91,95	96,55	-	-	-
Moinho Paul O Abbe CLM 40										
Siqueira	36,36	53,38	62,75		69,3	80,38	87,85	92,44	95,72	-
Piraju	48,46	78,00	94,18		98,58	-	-	-	-	-
Mandaguari	60,96	76,77	91,50	96,80	-	-	-	-	-	-
Diabásio	68,82	93,91	99,06		-	-	-	-	-	-

Para as matérias-primas Pirajú e Diabásio, cerca de 98 % do material é menor que 0,075 mm, tendo como base o peneiramento, a seco, de todo produto de moagem. Esses resultados validam o procedimento de amostragem empregado na moagem com o moinho Paul O Abbe CLM 40.

5. Conclusão

Os procedimentos de processamento de material e amostragem utilizados nos ensaios de moagem com moinho teste, em aço inox, e no moinho Paul O Abbe CLM 40, se mostraram ser adequados e foram validados com o resultado do peneiramento, a seco, de todo produto de moagem das matérias-primas procedentes das Pedreiras Pirajú e Diabásio.

6. Agradecimento

Agradeço ao CNPQ pelo suporte financeiro, Ao CETEM pela infraestrutura laboratorial, a Supervisora Maria Alice Goes pela orientação e a equipe do PMRC pelo apoio na execução do trabalho.

7. Referências Bibliográficas

ABNT NBR ISO 17034. *Requisitos gerais para a competência de produtores de material de referência*, 2017.

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. Programa Material de Referência Certificado. Procedimento Específico PE 01 rev. 16 – Produção de Material de Referência. Rio de Janeiro, 2018.

GOES, M.A.C.; SCHNEIDER, C.; ARAUJO, P.C. XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Belo Horizonte - MG, 2019.

GOES, M.A.C.; ARAUJO, P.C. Protocolo de moagem de rochas com o moinho de bolas Paul O. Abbe CLM 40. CETEM RRP 0001-00-19, 2019.

FIGUEIRA, H.V.O.; ALMEIDA, S.L.M.; LUZ, A.B. Tratamento de Minérios, 4ª Edição, Rio de Janeiro, 2004.

Substituição do tetraborato de lítio utilizado na etapa de fusão de amostras geológicas pelo ácido bórico

Replacement of lithium tetraborate used in the fusion step of geological samples by boric acid

Sônia da Silva

Bolsista de Capacitação Institucional, Técnica em Química

Manuel Castro Carneiro

Supervisor, Doutor em Química

Andrey Linhares Bezerra de Oliveira

Colaborador, Bacharel em Química

Resumo

A decomposição por fusão com fundentes apropriados, seguida da dissolução ácida dos compostos formados, é muito utilizada para a dissolução de amostras geológicas, que contêm fases refratárias que não são facilmente dissolvidas diretamente em ácidos. Entretanto, esse método não é regularmente usado para a análise de amostras geológicas devido ao alto conteúdo de sólidos totais dissolvidos (TDS) na solução final. Altos valores de TDS causam perda de sensibilidade e maior desgaste dos insumos dos espectrômetros utilizados na quantificação analítica. A seleção do fundente adequado para a fusão de uma amostra geológica, bem como a eliminação do grande excesso de fundente obtido após a fusão, são desafios para uma análise por via úmida ser bem sucedida. Os resultados parciais indicaram que o conhecimento da mineralogia das amostras é de fundamental importância para o entendimento das reações que ocorrem entre as amostras e os fundentes.

Palavras chave: fusão, amostras geológicas, tetraborato de lítio, ácido bórico.

Abstract

The decomposition by fusion with appropriate fluxes, followed by acidic dissolution of the formed compounds, is widely used for the dissolution of geological samples, which contain refractory phases that are not easily dissolved directly in acids. However, this method is not regularly used for the analysis of geological samples due to the high content of total dissolved solids (TDS) in the final solution. High TDS values cause loss of sensitivity and greater wear of the spectrometer inputs used in the analytical quantification. The selection of the suitable flux for the fusion of a geological sample, as well as the elimination of the great excess of flux obtained after the fusion, are challenges for a wet analysis to be successful. Partial results indicated that the knowledge of the mineralogy of the samples is of fundamental importance for the understanding of the reactions that occur between the samples and the fluxes.

Key words: fusion, geological samples, lithium tetraborate, boric acid.

1. Introdução

Dentre as técnicas por via úmida utilizadas para a quantificação elementar em amostras geológicas, destacam-se a espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A técnica de AAS apresenta a vantagem de ser menos onerosa, mas a sensibilidade analítica é menor do que aquela do ICP OES. Portanto, seu uso é recomendado para a quantificação de elementos majoritários. Também, é mais tolerante ao teor de sólidos totais dissolvidos (TDS), porém é igualmente suscetível aos seus efeitos. A técnica de ICP OES apresenta uma tolerância máxima de 5% m/v de TDS (TOTLAND *et al.*, 1992). Caso esse limite seja ultrapassado, ocorrerá diminuição da sensibilidade instrumental e maior desgaste dos insumos do equipamento. A técnica de ICP-MS é a menos tolerante ao teor de TDS.

A utilização dessas técnicas analíticas requer que as amostras sólidas sejam previamente dissolvidas em meio aquoso. Os métodos mais comumente utilizados para a dissolução das amostras geológicas são: digestão ácida e fusão. Um ácido ou uma mistura de ácidos minerais (HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄ e HClO₄) é geralmente utilizada para a dissolução de amostras geológicas em sistemas abertos ou fechados. Entretanto, quando as amostras contêm minerais resistentes aos ácidos, a fusão alcalina é um método alternativo para a sua dissolução. No entanto, o método de fusão não é usado regularmente para a quantificação de elementos traços em amostras geológicas por causa da concentração relativamente alta de TDS na solução final, já que ocorre uma diminuição da sensibilidade analítica. Além disso, a grande quantidade utilizada de fundente pode causar problemas devido à sua deposição em partes internas da instrumentação analítica.

A Figura 1 apresenta diferentes fundentes e suas características ácidas, básicas, oxidantes e não oxidantes. Muitos tipos de sais são usados como fundentes. Fluxos básicos tais como: carbonatos, hidróxidos e boratos são usados para atacar materiais ácidos. Agentes oxidantes tais como: nitrato de sódio ou potássio pode ser adicionado quando é necessário para a fusão de amostras contendo sulfetos, certos óxidos, ferro-ligas e alguns materiais de silicato. Peróxido de sódio é o mais eficaz fluxo oxidante alcalino. Um dos fundentes mais utilizados em nosso laboratório é o tetraborato de lítio (Li₂B₄O₇). Ele é um fundente poderoso, capaz de decompor muitos minerais refratários. Ele apresenta características ácidas, e é indicado para a fusão de amostras contendo altas concentrações de Al₂O₃, mas é menos efetivo para amostras contendo altas concentrações de SiO₂. Por outro lado, ácido bórico (H₃BO₃) é menos utilizado.

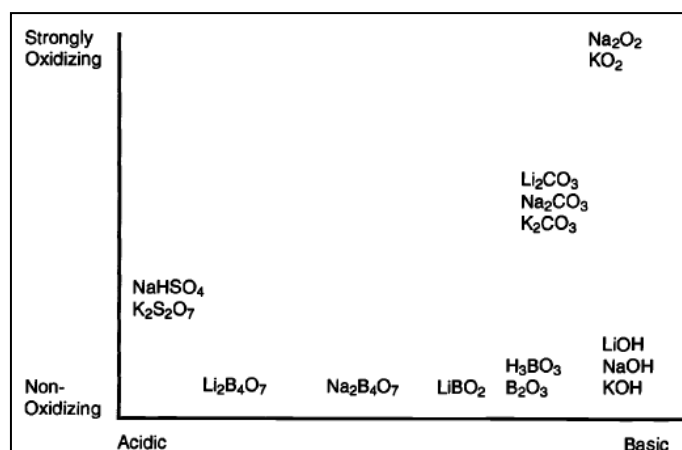
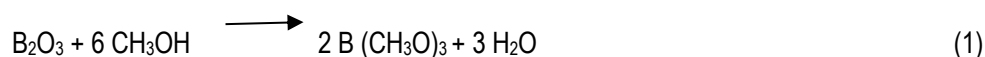


Figura 1. Fundentes e suas características (ASTM, 1996).

Geralmente outros fundentes, como, por exemplo, carbonato de lítio (Li₂CO₃) (MUTSUGA *et al.*, 2014) são usados em conjunto com H₃BO₃. Quando aquecido, é convertido em B₂O₃ conferindo uma característica básica. Portanto, esse fundente é recomendado para a fusão de areias, aluminossilicatos, titanitas, óxidos naturais de alumínio e esmaltes (ASTM, 1996). Uma vantagem da utilização do ácido bórico sozinho é que qualquer excesso de B₂O₃ pode ser removido da matriz através da sua conversão em éster metil volátil através da reação com metanol (NETE *et al.*, 2010) (Equação 1).



2. Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo substituir o tetraborato de lítio utilizado na etapa de fusão de amostras geológicas por ácido bórico

3. Material e Métodos

3.1. Influência do tipo de álcool e aquecimento na eliminação de boro

Experimentos utilizando somente H₃BO₃ foram realizados para selecionar o tipo de álcool e de aquecimento para a eliminação eficiente de boro. Os alcoóis testados foram: metanol e etanol. Os tipos de aquecimento testados foram: placa elétrica e combustão com chama. O procedimento consistiu em se aquecer previamente H₃BO₃ (1,0 g), contido em um cadinho de platina, em uma mufla a 1000°C durante 5 h. Após essa etapa, boro foi eliminado sequencialmente por adições de metanol ou etanol e aquecimento em placa elétrica ou por combustão com chama até a obtenção de massa constante do fundido. O fundido foi arrefecido até a temperatura ambiente, e solubilizado com uma solução nítrica (HNO₃ 10% v/v). Em seguida, a solução foi filtrada em papel de filtro 42 da Whatman, e o filtrado foi recolhido em um tubo Falcon de 50 mL. O resíduo foi lavado com a solução nítrica, e a solução de lavagem foi recolhida no mesmo tubo. O volume foi completado com a solução nítrica, e a solução final foi analisada por ICP OES para a quantificação de boro.

3.2. Avaliação de fundentes para a fusão de amostras geológicas

Ácido bórico (H_3BO_3), bem como tetraborato de lítio ($Li_2B_4O_7$), foi testado como fundente para a dissolução de dois materiais de referência certificados (MRCs): rocha de basalto NIST SRM 688 e minério de manganês NIST SRM 25d. O procedimento de fusão consistiu em se adicionar fundente (1,0 g) à amostra (0,1 g) na proporção de 10:1, e aquecer a mistura em uma mufla a $1000^\circ C$ durante 1 h. O fundido foi tratado conforme procedimento descrito no item 3.1. A solução final foi analisada por FAAS para a quantificação de Fe, K, Mn e Mg. Esse experimento foi realizado cinco vezes ($n = 5$).

4. Resultados e Discussão

4.1. Influência do tipo de álcool e aquecimento na eficiência de eliminação de boro

A Tabela 1 apresenta as percentagens de boro e a massa de boro, que foi utilizado na forma de H_3BO_3 . Apesar da eliminação do boro utilizando combustão (99,4%) ser maior que aquela utilizando placa de aquecimento (93,7 e 82,8% para metanol e etanol, respectivamente) o volume total (50 mL) de álcool (metanol ou etanol) utilizado até a obtenção de massa constante do resíduo, empregando combustão com chama, foi maior que aquele (20 mL) utilizado no aquecimento em placa elétrica. Considerando que a percentagem eliminada de boro (93,7%) obtida após a adição de metanol e aquecimento em placa elétrica é satisfatória, e o volume de metanol gasto (20 mL) foi menor, esses parâmetros foram eleitos para os próximos experimentos.

Tabela 1. Massa de boro em mg ($n = 1$).

	Metanol		Etanol	
	Placa de aquecimento	Combustão com chama	Placa de aquecimento	Combustão com chama
Inicial	175 (100)	175 (100)	175 (100)	175 (100)
Residual	11 (6,3)	0,7 (0,40)	30 (17,1)	0,5 (0,29)
Eliminada	164 (93,7)	174 (99,4)	145 (82,8)	174 (99,4)

Entre parênteses estão as percentagens de boro em relação à massa inicial.

4.2. Avaliação de fundentes para a fusão de amostras geológicas

A Tabela 2 apresenta as recuperações dos elementos majoritários presentes nos MRCs NIST SRM 688 e NIST SRM 25d. Recuperações entre 80 e 120% foram consideradas satisfatórias (US EPA, 2014). As recuperações da maioria dos elementos quantificados por FAAS no NIST SRM 688, após fusão com $Li_2B_4O_7$ ou H_3BO_3 , foram satisfatórias. Potássio foi uma exceção (recuperação de 57,1%), quando foi utilizada a fusão com H_3BO_3 . Esse fato provavelmente ocorreu devido à dissolução incompleta da amostra. Tetraborato de lítio é um fundente ácido enquanto que B_2O_3 é um fundente básico e, portanto, reagem diferentemente com a amostra, dependendo da sua composição mineralógica. Além disso, tetraborato de lítio funde a $845^\circ C$ enquanto que trióxido de boro funde a uma temperatura menor ($580^\circ C$).

Em relação ao NIST SEM 25d, as recuperações de Fe e K foram satisfatórias enquanto que aquelas obtidas para Mn utilizando $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ou H_3BO_3 foram de 121 e 130%, respectivamente. As recuperações superestimadas não puderam ser explicadas. Magnésio não pode ser determinado quando foi utilizado $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Esse fato ocorreu devido à alta instabilidade da chama. Diluições maiores para evitar esse problema foram testadas. Entretanto, o analito não foi detectado, já que a sua concentração era relativamente baixa.

Tabela 2. Valores de frações de massa (%) e recuperações de elementos majoritários obtidos por FAAS após fusão de MRCs com diferentes fundentes (n = 5).

NIST SRM 688

Analito	Certificado	<i>U</i>	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	SD	Recuperação	H_3BO_3	SD	Recuperação
Fe_2O_3^*	10,35	0,04	10,9	0,2	105	10,9	0,2	105
K_2O	0,187	0,008	0,181	0,004	96,9	0,107	0,005	57,1
MnO	0,167	0,002	0,152	0,001	91,1	0,179	0,002	107
MgO	8,4	n.r.	8,3	0,1	98,2	8,5	0,7	101

NIST SRM 25d

Analito	Certificado	<i>U</i>	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	SD	Recuperação	H_3BO_3	SD	Recuperação
Fe_2O_3^*	3,91	0,18	3,8	0,1	96,0	3,95	0,04	101
K_2O	0,928	0,041	0,85	0,01	92,1	0,8	0,1	87,1
MnO	51,78	n.r.	62	2	121	67	2	130
MgO	n.r.	n.r.	n.d.	n.d.	n.d.	0,31	0,01	n.d.

*Ferro total, *U* – incerteza expandida, 95% de nível de confiança; SD – desvio padrão, n.r. – não reportado; n.d. – não determinado.

5. Conclusão

O conhecimento da mineralogia das amostras é de fundamental importância para o entendimento das reações de fusão de amostras geológicas contendo fases refratárias que não são facilmente dissolvidas em ácidos. Os experimentos continuam.

6. Agradecimento

Ao meu orientador Dr. Manuel Castro Carneiro, à Dra. Maria Inês Couto Monteiro pela valiosa correção do texto, ao Andrey Linhares, Kátia B. Alexandre pelo companheirismo e ajuda na elaboração do trabalho, ao Sr José Antônio Pires de Mello pela confiança, ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão de bolsa PCI.

7. Referências Bibliográficas

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

MUTSUGA, M.; SATO, K.; KAWAMURA, Y. Analytical methods for SiO₂ and other inorganic oxides in titanium dioxide or certain silicates for food additive specifications. **Food Additives & Contaminants: Part A**, v.28, p. 423-427, 2011.

NETE, M.; PURCELL, W.; SNYDERS, E.; NEL, J.T. Alternative dissolution methods for analysis of niobium containing samples. **South African Journal of Chemistry**, v.63, p. 130134, 2010.

samples TOTLAND, M.; JARVIS, I.; JARVIS, K.E. An assessment of dissolution techniques for the analysis of geological by plasma spectrometry. **Chemical Geology**, v.95, p.32-62, 1992.

US EPA Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, Method 6010D, revision 4, 2014.

Estudo de flotação em coluna para concentração de apatita em minérios de fosfatos brasileiros

Column flotation studies of apatite concentration from brazilian phosphate ores

Stéphanie Oliveira Moura e Sá
Bolsista PCI, Eng. De Minas

Elves Matiolo
Supervisor, Eng. De Minas, D.Sc.

Resumo

Os processos de concentração de apatita de minérios fosfáticos no Brasil compreendem normalmente as operações de britagem, moagem, separação magnética de baixo campo, classificação, deslamagem e flotação. A fração de tamanho inferior 20-15 μ m, considerada como lama, é retirada na etapa de deslamagem, e pode representar até 10% das perdas totais das plantas de concentração. O CETEM realizou um estudo em 2016 para desenvolver um projeto conceitual para concentração da apatita contida na fração lama. Este estudo apresenta os resultados de recuperação de apatita da fração lama em um circuito que envolve deslamagem em 2 estágios da fração ultrafina (<10 μ m), seguido de flotação de apatitas em colunas utilizando ácido graxo saponificado como coletor e amido de milho gelatinizado como depressor. As amostras utilizadas representam a alimentação atual e futura da planta, e possuem d_{90} de 43 μ m e 120 μ m, respectivamente, e teor médio de 16% de P_2O_5 , 21,6% de SiO_2 e 20,4% de Fe_2O_3 . Considerando o circuito proposto foi possível obter recuperações globais em massa da ordem de 13,7% e recuperação de P_2O_5 de 32,5%, representando as amostras de alimentação atuais, enquanto para amostras do minério futuro as recuperações em massa foram de 10,3%, e recuperação de P_2O_5 de 23,4%.

Palavras chave: apatita; flotação; colunas; deslamagem.

Abstract

Apatite concentration processes for phosphate minerals in Brazil typically include crushing, grinding, low intensity magnetic separation, classification, desliming and flotation operations. The fraction smaller than 20-15 μ m, considered as sludge, is removed in the sludge desliming process, and may represent up to 10% of the total concentration plant losses. CETEM conducted a study in 2016 to develop a conceptual project for the concentration of apatite contained in the slime fraction. This study presents the results of apatite slime fraction recovery in a circuit that involves 2-stage desliming of the ultrafine fraction (<10 μ m), followed by column flotation of apatite using saponified fatty acid as a collector and gelatinized corn starch as a depressant. The samples used represent the current and future feed of the plant, and have d_{90} of 43 μ m and 120 μ m, respectively, and average content of 16% P_2O_5 , 21,6% SiO_2 and 20,4% Fe_2O_3 . Considering the proposed circuit, it was possible to obtain global recoveries of order of 13,7% and P_2O_5 recovery of 32,5%, representing the current feed samples, while for future ore samples the global mass recoveries were 10,3% and P_2O_5 recovery of 23,4%.

Key words: apatite; flotation; columns; desliming.

1. Introdução

Os processos de concentração de apatita minérios fosfáticos no Brasil compreendem normalmente as operações de britagem, moagem, separação magnética de baixo campo, classificação, deslamagem e flotação (LOUREIRO et al., 2005). A deslamagem é feita em hidrociclones que separam a fração fina (20-15 μ m), também chamada de lama, para descarte. A lama é retirada das frações mais grosseiras por afetar negativamente o desempenho das etapas de flotação destas frações.

Em geral, as principais plantas beneficiamento de apatita no Brasil, produzem a partir de um minério com teor médio de 5 a 12% de P_2O_5 , um concentrado com teor médio de 33 a 37%, com teores de SiO_2 e Fe_2O_3 variando entre 1% a 6,5% em média (GUIMARÃES et al., 2002). A apatita contida na fração lama corresponde a, pelo menos, 10% das perdas totais das plantas de concentração (MATIOLO et al., 2017).

Resultados de estudos de concentração de lamas de minérios de fosfatos brasileiros foram apresentados por Guimarães et al., (2002), com destaque para os resultados obtidos no circuito industrial da planta de Araxá (MG), desde a década de 80 até a consolidação do circuito definitivo nos anos 90. O circuito conceitual mostrado para o processamento da lama envolve deslamagem prévia em hidrociclones de 40 mm seguido de flotação de apatitas com o uso de ácido graxo saponificado como coletor e amido/fubá de milho gelatinizado como depressor. Foi ainda destacado pelos autores, o uso de colunas de flotação, levando à melhores resultados de recuperação P_2O_5 , além de facilitar o controle operacional.

Em 2016, o CETEM desenvolveu um estudo em escala piloto com amostra de lama de minério de fosfato proveniente de uma planta de beneficiamento, com o objetivo de desenvolver um projeto conceitual para concentração da apatita contida nesta fração. O circuito proposto envolve deslamagem em hidrociclones de 40 mm em dois estágios com pressão de operação e configuração de *apex* e *vortex finder* distintas, seguido de flotação aniônica de apatitas em colunas em pH alcalino (entre 9,5 - 9,7) utilizando ácido graxo saponificado como coletor e amido de milho gelatinizado como depressor e NaOH para ajuste de pH e flotação em coluna. Neste estudo, obtiveram-se valores de recuperação em massa global do processo da ordem de 9,5% e a recuperação de P_2O_5 foi de 25,7%. Esta recuperação pode representar um aumento na recuperação global de P_2O_5 da ordem de 5% na planta industrial. Este trabalho tem por objetivo para avaliar a recuperação de apatita da fração lama no circuito conceitual proposto, considerando amostras de pilhas de minério que alimentaram a Planta de Beneficiamento atualmente e amostras provenientes de campanhas de sondagem que deverão contemplar o horizonte dos vinte próximos anos da vida útil da mina, preparadas previamente em circuito que simula o fluxograma seguido pela planta.

2. Objetivo

O presente estudo visa avaliar o efeito da variabilidade do minério sobre o desempenho metalúrgico considerando o circuito conceitual proposto, que consiste em deslamagem e flotação em colunas.

3. Materiais e Métodos

As amostras utilizadas foram provenientes de pilhas de homogeneização que alimenta a planta de concentração de apatita e de campanhas de sondagem que deverão contemplar o horizonte dos próximos 20 anos da vida útil da mina. As análises químicas das amostras foram feitas utilizando a técnica de Fluorescência de Raios-X, e a análise granulométrica foi feita com o equipamento da *Malvern*, modelo *Mastersizer 2000 SM*.

A preparação da amostra foi feita em tanques para homogeneização da polpa por agitação mecânica e correção do percentual de sólidos para 8%. Desta etapa foram retiradas amostras para caracterização e preparação para flotação. As amostras separadas para seguirem para a etapa de flotação foram previamente deslamadas em duas etapas por hidrociclone da marca *Weir*, com diferentes tamanhos de *apex* e *vortex*.

Os estudos de flotação foram realizados em escala piloto e *batch*, de acordo com o circuito conceitual previamente definido. Foram realizados circuitos com a configuração do tipo *rougher/cleaner* e *rougher/cleaner/scavenger*. A tabela abaixo lista as amostras utilizadas, bem como resume os tipos de circuito utilizados para cada amostra.

Tabela 1. Resumo dos estudos de flotação.

Ensaio	Descrição	Amostra	Equipamento	Escala	Nº de Testes
1	Flotação de lamas de fosfato em circuito rougher/cleaner	Pilhas de alimentação da planta	Colunas 4" e 3"	Piloto	53
2	Flotação de lamas de fosfato em circuito rougher/scavenger/cleaner	Pilhas de alimentação da Usina	Colunas 4", 2" e 3"	Piloto	9
3	Flotação de lamas de fosfato em circuito rougher/cleaner	Furos de sonda	Coluna 3"	Bancada	30

Para os estudos de deslamagem e flotação foi utilizada água de abastecimento do CETEM em misturas variadas com a água de processo enviada pela empresa. Os reagentes utilizados na flotação consistiam em amido de milho como depressor após gelatinização com soda cáustica, e o ácido graxo *Lioflot@567* fabricado pela *Miracema-Nuodex* após processo de saponificação com soda, como coletor. Foi utilizado ainda, soluções de soda cáustica para o ajuste de pH.

Os ensaios de flotação 1 e 2 foram realizados com o circuito fechado, onde a partir de um tanque de homogeneização a polpa era alimentada aos tanques de condicionamento, e posteriormente era transferido para as colunas de flotação. O transporte da polpa pelo circuito e controle de vazão foi feito por bombas peristálticas. As amostragens destes ensaios foram feitas após estabelecido o estado estacionário no circuito, cerca de 60 minutos após o início do teste, e foram coletadas amostras simultâneas dos fluxos concentrado e rejeito durante 3 a 10 minutos.

No ensaio 3 foram realizados testes de flotação em escala *batch* e por isso, a polpa era condicionada em uma célula mecânica da marca DENVER, modelo D12, equipada com inversor de frequência, e posteriormente alimentada a coluna para a etapa *rougher*. Durante o ensaio de flotação o rejeito *rougher* foi recirculado através de uma bomba peristáltica até a exaustão da espuma. Após esvaziar a coluna de polpa, a mesma era alimentada com o produto concentrado, para execução da etapa *cleaner*. O rejeito da etapa *cleaner* foi recirculado do mesmo modo que a etapa anterior. Para as amostragens dos testes do ensaio 3 foram coletados todos os fluxos resultantes.

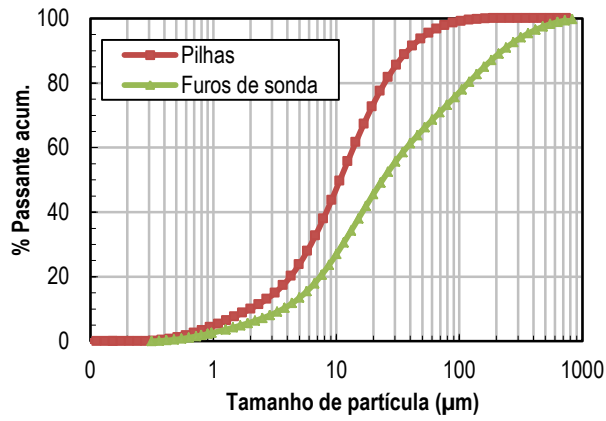
4. Resultados e Discussão

A distribuição granulométrica média das amostras que alimentam a flotação é apresentada na Figura 1 - A. Após a retirada do material ultrafino, as lamas provenientes das pilhas apresentam uma distribuição granulométrica consideravelmente fina, com d_{50} igual a $13,1\mu\text{m}$ e d_{90} igual a $43,4\mu\text{m}$, enquanto os furos de sonda apresentaram uma pequena fração grosseira, apresentando d_{50} igual a $19,9\mu\text{m}$ e d_{90} igual a $120\mu\text{m}$.

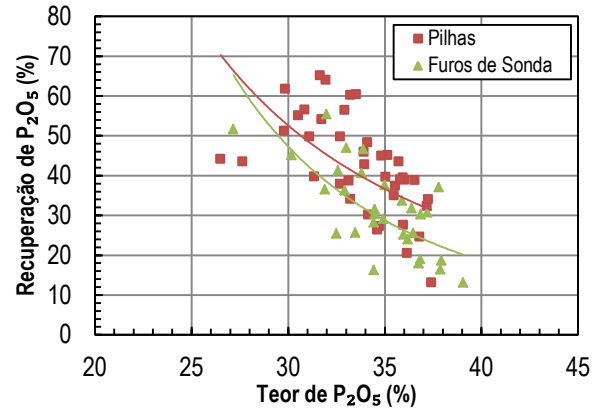
A análise química das amostras que alimentaram a flotação mostra o teor médio de P_2O_5 de 15,7% para amostras de furos de sonda, e 16,4% para amostras das pilhas, enquanto o teor médio dos contaminantes, SiO_2 e Fe_2O_3 , foi de 21,0% e 22,1% para as pilhas e 22,3% e 18,7% para as amostras de furos de sonda, respectivamente. Através da análise mineralógica foi possível verificar a presença de elevados teores de apatita bem como os minerais contaminantes, quartzo e goetita.

O ensaio 1 de flotação produziu concentrados de P_2O_5 com teor final variando entre 26,5% a 37,4%, em média 33,7% para recuperações de P_2O_5 entre 13% até 65%, (média 42%). A dosagem de depressor utilizada variou entre 1400 a 3800g/t, enquanto foram utilizados de 50 a 280 g/t de coletor.

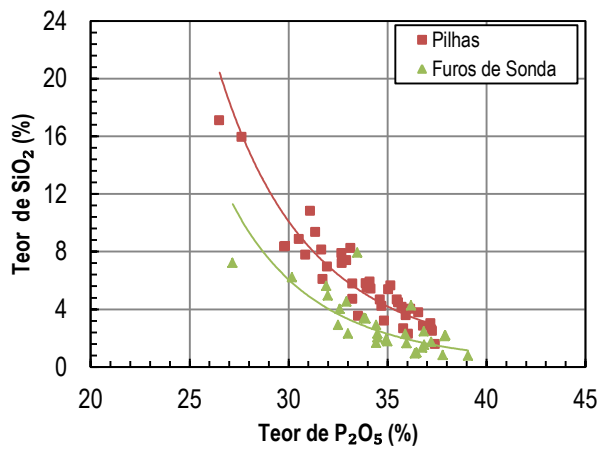
O ensaio 3 produziu concentrados de P_2O_5 com teor final variando entre 27% a 39%, em média 35% para recuperações de P_2O_5 entre 13% até 55,4%, em média 31,5%, aproximadamente. As variações dos reagentes foram de 580 a 3100g/t de depressor, enquanto foram utilizados de 106 a 790 g/t de coletor. As Figuras 1 – B, C e D apresentam os resultados dos concentrados produzidos nos ensaios 1 e 3.



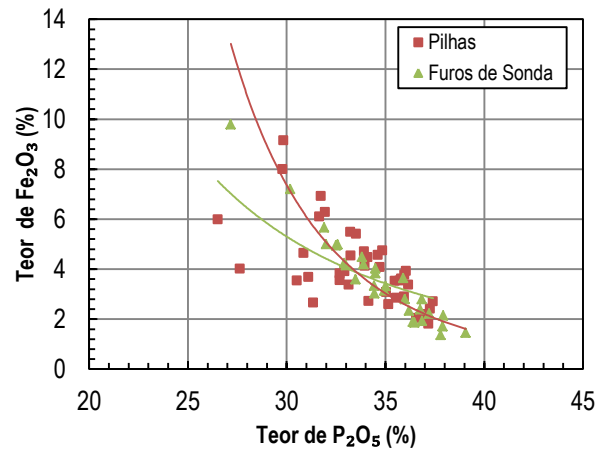
A



B



C



D

Figura 4. (A) Distribuição granulométrica da alimentação do circuito. (B) Recuperação versus teor de P_2O_5 . (C) Teor de SiO_2 versus teor de Fe_2O_3 . (D) Teor de P_2O_5 versus teor de P_2O_5 .

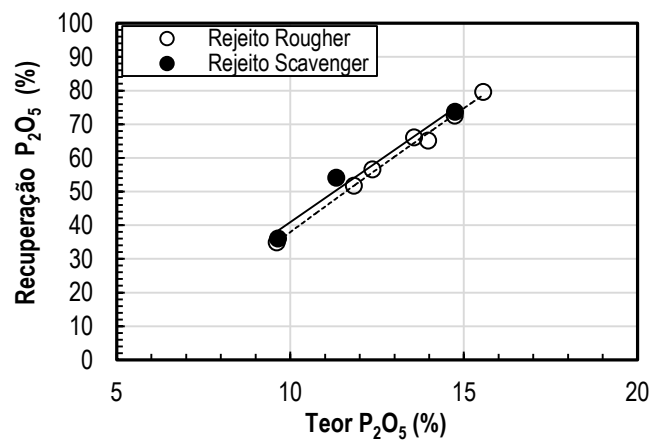


Figura 2. Recuperação versus teor de P_2O_5 .

O ensaio 2 produziu concentrados com teor de P_2O_5 variando entre 32% a 37%, para recuperações de P_2O_5 entre 20% até 65% aproximadamente. A Figura 2 apresenta os resultados de 10 testes realizados, sendo que deste, 3 foram feitos a etapa *scavenger*. Quando analisado o resultado da etapa *scavenger*, foi verificado que não havia necessidade desta etapa adicional, visto que os resultados obtidos neste fluxo foram similares aos resultados obtidos na etapa *rougher*.

Tabela 2. Resumo dos melhores resultados obtidos no circuito proposto.

Amostra	Reagentes (g/t)		Concentrado					Global	
	Depressor	Coletor	Rec	Rec. Met. (%)	Teores (%)			Rec	Rec. Met. (%)
			Massa(%)	P_2O_5	P_2O_5	SiO_2	Fe_2O_3	Massa(%)	P_2O_5
Pilhas	2799	110	17,4	38,6	33,1	8,2	3,4	6,5	16,9
	1925	94	29,8	56,5	32,9	7,4	3,9	11,9	29,3
	3044	85	30,2	60,3	33,5	3,5	5,4	11,1	26,8
	2432	57	18,2	60,2	33,2	4,7	4,5	8,5	33,5
	2295	97	19,3	42,2	33,4	8,9	4,6	19,3	42,2
	2113	127	24,9	46,3	32,9	8,3	4,4	24,9	46,3
Furos de Sonda	579	208	25,1	46,9	33,0	2,3	4,1	14,4	23,6
	637	191	11,6	25,4	32,5	2,9	4,9	6,8	22,9
	1484	371	10,7	25,6	33,5	7,9	3,6	6,3	23,1
	669	241	17,5	40,6	33,8	3,4	4,5	10,4	23,4
	693	243	20,7	46,6	33,9	3,4	4,2	12,3	23,4
	881	220	16,8	36,3	32,9	4,5	4,2	10,1	23,8
	766	230	19,3	41,2	32,6	4,0	5,0	11,6	23,6

A tabela 2 apresenta os melhores resultados dos ensaios de pilhas e furos de sonda. Os teores de P_2O_5 dos concentrados de flotação dos ensaios aditivos resultaram em valores mais expressivos que os ensaios das pilhas, com teor situado entre 32,5% e 36%, embora o teor médio de ambas as amostras esteja na ordem de 33%. A recuperação em massa global foi de 13,7% e recuperação metalúrgica de 32,5% para as amostras provenientes da pilha, enquanto as amostras de furos de sondagem tiveram a recuperação em massa global de 10,3% e recuperação metalúrgica de 23,4%. Em média, o teor de SiO_2 nos ensaios de pilhas foram mais elevados que os ensaios aditivos, estes sendo 6,8% e 4%, porém para os teores Fe_2O_3 , ambos apresentaram em valores da ordem de 4,4%.

5. Conclusão

Este estudo avaliou o desempenho de amostras, que representam a alimentação atual de uma planta e amostras que deverão contemplar o horizonte da vida útil da mina sobre um circuito proposto para a concentração da fração lama de apatita. Os valores obtidos previamente na etapa do projeto conceitual indicavam valores globais de recuperação da ordem de 9,5% e a recuperação de P_2O_5 de 25,7%, podendo representar um aumento na recuperação global de P_2O_5 da ordem de 5% na planta industrial. Os valores obtidos

neste estudo resultaram em recuperações globais em massa da ordem de 13,7% e recuperação de P₂O₅ de 32,5%, representando as amostras de alimentação atuais, enquanto para amostras do minério futuro as recuperações em massa foram de 10,3%, e recuperação de P₂O₅ de 23,4%.

6. Agradecimento

Agradeço ao meu supervisor, e a equipe envolvida na realização deste projeto. Agradecimento especial ao CETEM/MCTIC e CNPq pelo suporte para execução deste estudo.

7. Referências Bibliográficas

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

MATIOLO, E., COUTO, H.J.B., TEIXEIRA, M.F.L., FREITAS, A.S., ALMEIDA, R.N. Concentração de apatita contida em lamas de minério de fosfato. In: XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa.Belém. **Anais...**, Belém: 2017. p. 1101-1108.

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

LOUREIRO, F.E.L.; MONTE, M. B.M.; NASCIMENTO, M. Agrominerais/fosfato. In: **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. Parte II. Cap.7.

Pré-normatização do ensaio de polimento de rochas ornamentais no simulador de polimento S-PRO

Pre-standardization of the dimension stone polishing test in the polishing simulator S-PRO

Victor Moza Ponciano

Bolsista PCI, Eng. De Minas

Leonardo Luiz Lyrio da Silveira

Supervisor, Geólogo, D.Sc.

Resumo

O desenvolvimento de pesquisas relacionadas à melhoria contínua das etapas de beneficiamento de rochas ornamentais é um processo muitas das vezes moroso e dispendioso, visto que as primeiras chapas produzidas terão que ser testadas em diferentes condições operacionais na fábrica para se chegar à melhor rotina para seu acabamento final. Tendo isso em vista, o CETEM desenvolveu o Simulador de Polimento de Rochas Ornamentais S-PRO, um equipamento que permite simular em diferentes situações o polimento em escala laboratorial, esta pesquisa visa atender as indicações da norma NBR 17025/2017 e propor uma norma para o Ensaio de Polimento de Rochas. O equipamento foi primeiramente calibrado e então foram definidos os fatores de conversão das situações operacionais da indústria para a simulação e, por fim, foi desenvolvida uma metodologia adequada para medição dos resultados dos ensaios. Os resultados preliminares mostraram que os erros encontrados são aceitáveis de acordo com o critério de aceitação estipulado. O equacionamento dos fatores de conversão dos parâmetros foi definido assim como a metodologia para medição de brilho.

Palavras chave: rochas ornamentais, polimento, ensaio, simulação, norma.

Abstract

The development of research related to the continuous improvement of the dimension stone processing may be a time consuming and expensive process, since the first slabs produced will have to be tested under different operational conditions in the factory to reach the best finishing routine. With this in mind, CETEM has developed the Dimension Stone Polishing Simulator S-PRO, an equipment that allows to simulate in different situations the polishing in laboratory scale, this survey aims to attend the indications of the standard NBR 17025/2017 and propose a standard for the Polishing Test of Dimension Stones. The equipment was first calibrated and then the conversion factors of the operating situations of the industry were defined for the simulation and, finally, an adequate methodology was developed to measure the test results. Preliminary results showed that the errors found are acceptable according to the stipulated acceptance criteria. The equation for the parameter's conversion was defined as well as the methodology for measuring brightness.

Key words: dimension stones, polishing, assay, simulation, standard.

1. Introdução

O beneficiamento de rochas ornamentais compreende uma sucessão de etapas de desgaste, que se inicia com a serragem dos blocos e vai até o polimento final das placas. Tais etapas estão embasadas no conceito de tribossistema, no qual as propriedades da rocha, do abrasivo e das variáveis operacionais da politriz são elementos ativos no processo. Como um sistema integrado, no tribossistema, características de uma variável influenciam os resultados das outras variáveis.

No caso do polimento de rocha, os constituintes minerais irão responder de modo diferente às solicitações impostas pelo abrasivo e pelas condições operacionais, gerando diferentes graus de rugosidade à superfície. É possível notar que não se pode evoluir tecnologicamente em relação ao polimento de rochas ornamentais sem dispor de uma máquina que permita estudar as variáveis que influenciam nesse processo.

Alguns estudos têm abordado a questão do polimento de rochas sob a ótica da melhoria continuada da eficiência, relacionando a influência das propriedades das rochas e das condições de operações no mecanismo de desgaste abrasivo na proposta de modelos de desgaste mais eficientes (SILVEIRA, 2007). Diante disto, o equipamento desenvolvido pelo CETEM Núcleo Regional do Espírito Santo (CETEM/NRES), denominado Simulador de Polimento de Rochas (SPRO), abre um leque importante para os estudos sobre o processo de polimento, que possibilita investigar as influências de cada elemento que se interagem nessa atividade, e de forma conjugada possibilita avaliar o peso de cada elemento e propor operações mais eficientes de processo. Contudo, uma eficiente calibração dos parâmetros trabalhados no equipamento e um controle estatístico do processo resultarão em uma maior confiabilidade e parametrização nos resultados obtidos pelos ensaios realizados nele.

Portanto, visa-se cumprir os requisitos mínimos para estar primeiramente em consonância com a norma NBR ISSO/IEC 17025 (ABNT, 2017) objetivando uma futura obtenção da acreditação do ensaio de polimento, reconhecimento formal de competência técnica e gerencial de um laboratório para executar ensaios, reforçando assim a criação de uma norma para o Ensaio de Polimento de Rochas Ornamentais, de forma que os materiais possam ser testados em escala laboratorial previamente para que cheguem às indústrias com as rotinas de processamento já definidas, evitando todo custo que tal desconhecimento poderia gerar na fábrica.

2. Objetivo

O objetivo do projeto é propor um método de ensaio para o polimento de rochas ornamentais silicáticas, buscando fornecer uma estrutura básica para a formulação de uma norma específica para esse processo. A princípio, visa um controle estatístico inicial dos parâmetros variáveis do S-PRO, permitindo assim que o equipamento de simulação proposto atenda às necessidades para ser tomado com um instrumento de ensaio. Para isso, o cálculo das incertezas inerentes às variáveis de operação (pressão do cabeçote, velocidade de giro e vazão de água) será executado assim como a definição da sistemática do ensaio e a metodologia para medição do resultado.

3. Materiais e Métodos

A metodologia deste trabalho se inicia com a calibração do simulador através do cálculo de incerteza das três principais variáveis: a pressão exercida pelo cabeçote, a velocidade de giro do satélite e a vazão de água do processo. Em outra etapa, foi realizada uma avaliação e comparação da cinemática do processo industrial com a simulação, a partir do equacionamento de dois principais parâmetros que regem esse fenômeno: tempo de exposição ao polimento e velocidade de riscamento. Além disso, a determinação da metodologia para a medição de brilho nos ladrilhos foi definida.

4. Resultados e Discussões

Para análise das interações do sistema de pressão, foi criado o Gráfico 1 que contém a interpolação dos resultados medidos. A média resultante de cada interação foi baseada nos primeiros 60 segundos de contato, que está próximo ao tempo suficiente para efetuação do polimento na simulação.

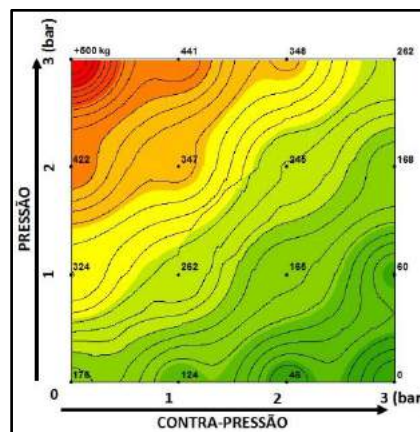


Gráfico 1. Mapa das interações entre pressões e o peso resultante executado pelo eixo.

A execução dessa análise sistemática das interações existentes no sistema de pressão do S-PRO possibilita uma seleção mais detalhada das condições de pressão que podem ser adotadas no simulador. O mapa gerado no Gráfico 1 permite selecionar uma interação entre outras que tenham amplitudes de peso semelhantes. As cores do mapa resultantes da interpolação dos resultados mostram que diferentes combinações permitem semelhante aplicação de força sobre a superfície da chapa. O uso correto desse sistema pode implicar em um consumo energético mais eficiente.

4.1. Cálculo de incerteza do eixo de pressão

Foi colocado uma balança, com capacidade máxima de 500kg (resolução de 0,5 kg), abaixo do cabeçote de polimento para aferição do peso que este exerce sobre a superfície da chapa. Primeiramente, foram definidas as faixas de pressões e contrapressões que resultassem em pesos aproximados aos que se usam nas indústrias. As variações de 0 a 3 bar (\sim kg/cm²) de pressão e contrapressão são suficientes para geração de 16 interações que podem ser interpoladas e, assim, estabelecer outras combinações em outras faixas de peso.

A metodologia adotada para a checagem do peso real que o S-PRO exerce sobre a superfície das chapas resumiu-se à aplicação das 16 interações e à leitura do peso resultante na balança. Contudo, percebeu-se que o eixo desse sistema aplica a força de forma gradativa, porém rápida, até atingir um valor máximo e regride de forma lenta até uma considerável estabilização do sistema, ou seja, uma variação da pressão em função do tempo de aplicação. Dessa forma, decidiu-se acompanhar essa variação até que se encontrasse o tempo em que o peso estabilizasse. Para isso, inicialmente foi adotado um tempo de 2 minutos e 40 segundos onde se registrou o peso a cada 20 segundos. Todas as 16 interações foram analisadas por esse período de tempo e medidas por 3 vezes cada. Notou-se que nos primeiros 60 segundos a pressão tem uma queda considerável, perdendo em média 7% do peso máximo (dp= 2,4%), após esse tempo, o peso estabiliza e só perde em média 1% do peso em relação à pressão máxima (dp= 0,6%). Percebeu-se também que a interação com pressão 3 bar e contrapressão 0 bar excedeu os limites de pressão admissíveis (+500 kg) e a interação de 0 bar de pressão e 3 bar de contrapressão não permitiu que o cabeçote descesse e entrasse em contato com a chapa.

Como base para os procedimentos de cálculo dessas incertezas foi utilizado o Guia para Expressão de Incerteza de Medição – GUM 2008 (INMETRO, 2012) que contém as etapas a serem seguidas na determinação das fontes de incerteza de medição e sua quantificação. Os cálculos de incerteza obedeceram às seguintes equações, a começar pela determinação da média (\bar{x}) e do desvio padrão experimental (s). O método de avaliação "tipo A" é caracterizado pela realização de repetidas medições e pelo cálculo do desvio padrão experimental. A incerteza padrão $u(x)$ relacionada a esse método ("tipo A") foi calculada como mostra a Equação 1.

$$u(x) = s(\bar{x}) = \frac{s(x)}{\sqrt{n}} \quad (1)$$

O método do "tipo B" foi determinado através de uma única fonte de incerteza, a resolução da balança utilizada (0,5 kg). Essa incerteza de resolução foi tomada como a incerteza expandida (U_p) da balança e transformada em incerteza padrão $u(x_i)$ através da divisão U_p/k , onde k representa o fator de abrangência usado como multiplicador da incerteza padrão, de modo a obter uma incerteza expandida. O fator de abrangência utilizado foi de $k=2$, considerando uma distribuição normal, que representa um nível de confiança de aproximadamente 95,45%.

Finalmente, as duas incertezas foram combinadas (Equação 2) para se calcular a incerteza expandida U (Equação 3) aplicando um fator de abrangência $k=2,255$ para um nível de 95,45% de confiança e um grau de liberdade respectivo ao número $n=12$ de medições (tabela t-Student).

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i^2 u^2(x_i)} \quad (2)$$

$$U = k \times u_c \quad (3)$$

4.2. Cálculo de incerteza da velocidade de rotação do satélite e vazão de água

Para o cálculo da incerteza da velocidade exercida pelo satélite na superfície da chapa foi utilizado um fototacômetro 461893 da *Extech* com resolução 0,1. A incerteza “tipo B” foi obtida no manual do equipamento, sendo o fator de abrangência utilizado $k=2$ e o número n de medições foi 5 para cada faixa de variação da velocidade medida (50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600 rpm). Para o cálculo da incerteza da bomba d’água, utilizou-se um cronômetro e um recipiente milimetrado para a obtenção da relação volume/tempo ($n=15$).

A calibração do equipamento foi realizada e os resultados dos erros e incertezas da medição estão exibidos na Tabela 1, pressão, velocidade de rotação e vazão de água, respectivamente.

Tabela 1. Resultados das incertezas para cada parâmetro variável do simulador

Valor Nominal (kg)	Valor Referência	Erro Encontrado	Incerteza da Medição	Fator de Abrangência (k)	Grau de Liberdade Efetivo (Veff)
45,6	46,8	1,2	3,1	2,25	12
232,5	245,1	12,6	8,2	2,25	11
430,7	441,9	11,2	6,6	2,25	11
Valor Nominal (rpm)	Valor Referência	Erro Encontrado	Incerteza da Medição	Fator de Abrangência (k)	Grau de Liberdade Efetivo (Veff)
50	48,2	1,8	0,4	2,40	8
350	354,2	4,2	0,4	2,40	7
600	608,8	8,8	0,3	2,40	7
Valor Nominal (L/min)	Valor Referência	Erro Encontrado	Incerteza da Medição	Fator de Abrangência (k)	Grau de Liberdade Efetivo (Veff)
24	24,1	0,1	0,9	2,52	7
16	14,7	1,3	0,5	2,52	6
8	8,4	0,4	0,7	2,43	8

Os resultados acima indicam o quanto os valores nominais do equipamento se aproximam dos reais. O cálculo de incerteza permite a determinação de uma faixa de variação do valor real com uma confiabilidade de 95,45%. Tendo em vista a robustez do ensaio de polimento, consideram-se aceitáveis as variações registradas acima, onde, por exemplo, a pressão exercida pelo sistema varia no máximo em 3,5% no valor de referência, a velocidade em no máximo 0,8% e a vazão de água em 3,7%. Resultados que indicam, a partir do Critério de Aceitação adotado (erros abaixo de 5%), que o equipamento tem a precisão necessária para execução de ensaios de polimento.

4.3. Definição matemática do tempo de polimento e frequência transversal para o S-PRO

Tendo em vista as diferenças técnicas/cinemáticas existentes entre uma politriz industrial e o simulador desenvolvido pelo CETEM (S-PRO), fez-se necessário uma análise crítica do processo a fim de se reproduzir as mesmas condições de polimento industrial na simulação. Para isso, deve-se analisar todas as variáveis do

processo a fim de repetir seus efeitos na escala laboratorial. Arcanjo (2019) contempla em seu estudo uma análise crítica do processo de polimento de rochas se atentando aos aspectos cinemáticos e de desgaste ocorrentes no sistema. Os resultados desse estudo ajudam no entendimento, principalmente, de como a cinemática dita o tempo que a área a ser polida fica exposta ao desgaste e o quanto isso influencia na qualidade final do processo, servindo assim como base para a adaptação do ensaio de polimento no simulador. Dessa forma, uma análise lógica do processo foi realizada objetivando a representação das condições industriais na simulação, tendo em vista que o tempo de exposição ao desgaste e a velocidade de riscamento devem permanecer iguais.

Para o cálculo do tempo médio em que uma porção de área da chapa fica exposta ao desgaste em um processo industrial, toma-se em conta os fatores cinemáticos acima mencionados. Portanto, conforme a Figura 1, foram traçadas duas retas, sendo que uma está paralela ao movimento transversal da trave (linha amarela) e a outra paralela ao movimento de esteira (linha branca). Essas linhas servem como referência para os cálculos, pois com a análise da mecânica do processo, pode-se chegar a um tempo médio que uma porção da rocha fica exposta ao cisalhamento da peça abrasiva.



Figura 1. Esquema da cinemática do processo industrial.

Analisando a Figura 1, é possível inferir que a linha amarela ficará exposta ao desgaste o tempo necessário para que um satélite com diâmetro efetivo de 42 cm passe por ela. Assim, é válido considerar que dependendo da velocidade da esteira (com o sentido mostrado na figura) e da frequência da trave (transversal ao movimento da esteira) é possível saber qual o número de passadas que o satélite realizará sobre essa linha.

O comprimento da chapa (C_c , em metros) dividido pela velocidade da esteira (V_e , em metros por minuto) indica o tempo que a chapa é polida e, sabendo o tempo médio de polimento da chapa, pode-se obter o tempo que o satélite leva para cobrir a linha amarela da Figura 1, ou seja, em quantos segundos o satélite tomará para passar completamente sobre essa linha. Considerando também a frequência da trave (F_{ti} , em ciclos por minuto) que é o movimento transversal do satélite de polimento, chega-se ao número de passadas que o satélite executa nessa linha (Equação 4). Assim temos que:

$$\text{Número de passadas} = \frac{C_c}{V_e} \times 60 \times \frac{0,42}{C_c} \times \frac{F_{ti}}{60} \quad (4)$$

Esse “número de passadas” foi denominado de Fator Velocidade Esteira (FVE) e pode ser resumido de acordo com a Equação 5, a seguir:

$$FVE = \frac{0,84}{Ve} \times Ft \quad (5)$$

Deve-se analisar ainda o movimento transversal do satélite. De forma análoga ao movimento de esteira, deseja-se saber quanto tempo o satélite leva para cobrir uma linha transversal ao movimento de esteira, mostrado pela linha tracejada branca na Figura 1. Logo, deve-se saber quanto tempo o satélite leva para efetuar uma passada sobre a linha amarela. Este cálculo é feito com base na Ft e na largura da chapa (Lc , em metros). Essa parte da análise resulta em outro fator, chamado aqui de Fator Velocidade Trave (FVT). A amplitude transversal do movimento da trave é sempre, aproximadamente, 30 cm menor, isso é devido ao cuidado que se deve ter para que o satélite não saia dos limites da chapa e prejudique o processo. Logo, esse fator se resume para a Equação 6:

$$FVT = \frac{12,6}{Ft \times (Lc - 0,3)} \quad (6)$$

O Tempo Médio de Exposição ao Desgaste (T_{med}), em segundos, é resultado do produto dos dois fatores FVE e FVT: $T_{med} = FVE \times FVT$, que fica melhor resumida na forma da Equação 7:

$$T_{med} = \frac{10,6}{Ve \times (Lc - 0,3)} \quad (7)$$

Outra análise é feita para definir a frequência transversal que o simulador deverá efetuar para atender à condição de mesma velocidade de riscamento, abreviada aqui por Fts (ciclos por minuto). Os cálculos se resumem na Equação 8:

$$Fts = 2,45Lc \times Ft \quad (8)$$

4.4. Definição da metodologia para medição de brilho

Como já visto, as características cinemáticas são diferentes no simulador de polimento. Dessa forma, seguindo os princípios da Análise do Sistema de Medição se faz necessária a padronização da medição da variável resposta, o brilho, para que os dados possam ser representativos para o processo. A Figura 2 mostra um ladrilho 60x60 cm polido no simulador.

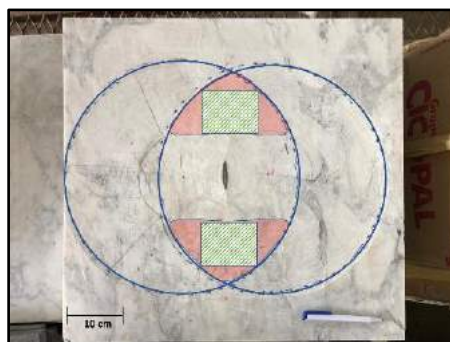


Figura 2. Esquema da cinemática do processo industrial.

Nota-se que o polimento acontece formando uma espécie de elipsoide na amostra, com uma área de cobertura de 0,218 m² aproximadamente com uma amplitude de movimento transversal de 0,41 m. Devido as características do equipamento, o tempo de exposição ao desgaste não é uniforme na elipsoide, variando de acordo com cada região. A área em vermelho é um local onde o contato acontece de maneira ininterrupta durante todo processo. Uma vez que o tempo é um *input* a ser inserido no equipamento no início do polimento, essa região é a única que se pode inferir um tempo de polimento uniforme e compatível com o tempo médio industrial. Portanto, a área do quadrado verde (6x10 cm) dentro da região vermelha é definida como o local mais indicado para a medição do brilho. A sistemática de medição estipulada é a partir da subdivisão dessa área em 15 quadrados de 4cm² com 5 medições de brilho cada., totalizando 75 pontos de brilho analisados.

5. Conclusão

O controle estatístico do polimento tem uma fundamental importância no entendimento da relação existente entre as diferentes variáveis do processo. A elucidação do mecanismo de interação permite a avaliação dos parâmetros de forma a apontar aqueles que têm mais influência nos resultados do polimento. As faixas de incerteza dão maior confiabilidade nos resultados, pois com a compilação de todas as fontes pode-se apontar as faixas de variação que implicam na alteração substancial do brilho impresso na chapa. Como já demonstrado em outros trabalhos, a frequência transversal é a principal responsável pelo volume desgastado no polimento. Tal constatação mostra a aplicabilidade da simulação realizada no S-PRO que apesar de não possuir as mesmas características cinemáticas de uma politriz industrial (não envolve velocidade de esteira), consegue representar as condições de tempo de exposição ao desgaste e velocidade de riscamento muito similares ao fenômeno industrial.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CETEM e sua equipe técnica por toda colaboração e ao CNPq pela bolsa concedida (Processo 300188/2019-6).

7. Referências Bibliográficas

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **NBR ISO/IEC 17025:2017**. Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, Errata 2, publicada em 19/12/2017.

ARCANJO, Rodrigo L. **Estudo da cinemática e dos aspectos tribológicos do processo de polimento de rochas ornamentais**. Trabalho de conclusão de curso. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Espírito Santo. Cachoeiro de Itapemirim. 2019.

INMETRO - Instituto Nacional De Metrologia, Qualidade E Tecnologia, Avaliação de dados de medição: **Guia para expressão de incerteza de medição - GUM 2008**, Duque de Caxias, RJ: INMETRO/CICMA/SEPIM, 2012, 141 p.

SILVEIRA, L.L.L. **Polimento de rochas ornamentais: um enfoque tribológico ao processo**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos. 205p., 2007.

Extração de terras-raras a partir de minerais fosfatados: avaliação de processos para uma amostra da Mina de Pitinga – AM

Rare earth extraction from phosphate minerals: evaluation of process to a sample from Pitinga Mine– AM

Willen Rodrigues Braz da Silva
Bolsista PCI, Técnico em Química.

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

Resumo

O presente trabalho visa explorar diferentes rotas de processos hidrometalúrgicos para lixiviação de minerais, averiguando através de seus resultados o melhor processo de extração de terras-raras, assim como outros elementos com valor agregado no concentrado de xenotima da mina de Pitinga. Os processos utilizados foram o baking sulfúrico seguido de lixiviação com água e lixiviação alcalina com posterior lixiviação clorídrica. Ao todo foram 16 testes, sendo oito de cada processo com variação de parâmetros como: temperatura de forno, temperatura de lixiviação, tempo de lixiviação, proporção ácido-amostra, proporção água-amostra, massa de NaOH e teor de sólidos. Os resultados mostram que houve resposta à variação dos parâmetros com visível impacto na extração dos elementos de interesse na amostra, mostrando que se pode melhorar a extração com a modificação de certos parâmetros.

Palavras chave: Xenotima, terras-raras, lixiviação, baking.

Abstract

The objective of this work is explore different routes of hydrometallurgical process for mineral leaching, analyzing through the results the best rare earths extration process as well as other value-added elements in the xenotime concentrate of Pitinga mine. The processes used were sulfuric baking followed by water leaching and alkaline leaching with subsequent hydrochloric leaching. A total of 16 tests were performed, eight of each process varying parameters such as oven temperature, leaching temperature, leaching time, acid-sample proportion, water-sample proportion, NaOH mass and solids content. The results show that there was a response to the variation of the parameters with visible impact on the extraction of the elements of interest in the sample, showing that the extraction can be improved by modifying certain parameters.

Key words: Xenotime, rare-earths, leaching, baking.

1. Introdução

Xenotima é um fosfato mineral de ítrio com óxidos de elementos de terras-raras (ETRs), contendo aproximadamente 67% de cério, lantânio, praseodímio, neodímio, em proporções menores que as encontradas na monazita e bastnaesita, sendo a monazita, também um mineral fosfatado de ETRs e a bastnaesita um fluorcarbonato mineral de ETRs. Ainda, a xenotima, apresentando fórmula de YPO_4 , pode ser encontrada associada à monazita em concentrações variando de 0,5-5,0%, em relação à monazita.

ETRs são um grupo de elementos químicos que incluem todos os lantanídeos, além do ítrio e escândio. Apresentam propriedades magnéticas e espectroscópicas peculiares, possuindo uma ampla aplicação, atraindo o interesse da indústria de tecnologia. (GUPTA, *et al.* 2004).

Devido à concentração de ETRs nos minérios aos quais se encontram associados, o processo de extração é, em geral complexo, necessitando de reações químicas enérgicas com o uso de vários tratamentos ácidos e/ou alcalinos.

A mina de Pitinga é conhecida como uma fonte de Cassiterita (estanho) e como consequência das características geológicas da reserva e do processamento mineral lá realizado outras fases minerais podem ser estudadas visando o seu aproveitamento econômico, dentre elas a xenotima (LIMA, 2009).

A multiplicidade do minério de Pitinga é um desafio tecnológico, devido a sua natureza polimetálica com elementos de interesse como terras-raras, estanho, tântalo, nióbio e zircônio (DUTRA, 2015).

Na literatura é possível encontrar duas rotas para processamento de minerais fosfatados de ETR: uma alcalina, empregando hidróxido de sódio e, outra ácida utilizando ácido sulfúrico. Os trabalhos de Gupta and Krishnamurthy (2005), Habashi (1997) e Kim & Osseo-Asare (2012) descrevem ambas as rotas.

De uma forma geral, na rota ácida, os ETRs e o tório, presentes no minério fosfatado, são convertidos para sulfatos por *baking* ácido ou por lixiviação ácida e solubilizados com água. A lixiviação do tório elevar o consumo de ácido requerido no processo. Na rota alcalina os ETRs são primeiramente levados a hidróxidos e em seguida solubilizados com lixiviação ácida.

Lim et al.(2016) utilizaram *baking* sulfúrico em amostra de silicato de zircônio para extração de ETRs,e os resultados mostraram uma extração de até 98%, como uma resposta direta da variação de temperatura de *baking* e da quantidade de ácido usado.

2. Objetivo

Explorar e comparar os efeitos de duas diferentes rotas metalúrgicas: de *baking* sulfúrico seguido de lixiviação com água e, de lixiviação alcalina com posterior lixiviação clorídrica na extração dos elementos zircônio, ítrio, titânio, nióbio, tântalo, estanho e tório a partir de uma amostra mineral originária da mina de Pitinga - AM.

3. Material e Métodos

A amostra original foi fornecida pela Mineração Taboca, e foi proveniente da mina de Pitinga - AM. Os resultados prévios de caracterização tecnológica do minério indicaram as fases minerais Xenotima, Gagarinita-(Y) e Fluocerita-(Ce), Zircão, Ilmenita, Torita, Columbita-(Fe), Cassiterita e Pirocloro como principais portadoras dos elementos de interesse nesse trabalho (NEUMANN, 2018). Os baixos teores dos elementos de interesse nessa amostra exigiram uma etapa preliminar de concentração em espirais (Matiolo, 2018). Ainda como resultado das atividades de concentração mineral o concentrado gerado foi cominuído à 80% passante em peneira de 106 mm. O concentrado foi caracterizado semiquantitativamente por Florescência de Raios-X (FRX) (AXIOS Max, Panalytical) e os elementos de interesse analisados quantitativamente por Espectrofotometria de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES Horiba, Ultima 2) (Tabela 1).

Tabela 1. Análises químicas do concentrado mineral.

Análises quantitativas do concentrado obtidas por FRX (% em massa)						
Rb₂O	Na₂O	Al₂O₃	Fe₂O₃	ZnO	HfO₂	SiO₂
0,41	6,1	11,7	5,3	0,19	0,46	54,4
F	K₂O	CaO	MnO	SO₃	PbO	*PPC
3,7	2,4	1,7	0,11	0,21	0,28	2,9
Análises quantitativas do concentrado mineral obtidas por ICP-OES (ppm)						
Nb	Sn	Ta	Th	Y	Zr	
5083	11751	678	6493	526	55426	

3.1. Testes de baking sulfúrico/lixiviação aquosa

Foram realizados 8 testes de baking sulfúrico seguido de lixiviação aquosa, estudando-se as seguintes variáveis e seus respectivos níveis: relação ácido/amostra no baking (1 e 0,5 m/m), tempo de forno (1 e 3 horas), temperatura de forno (500 e 700 °C), tempo de lixiviação aquosa (0,5 e 1 hora), temperatura de lixiviação aquosa (5 e 30°C - ambiente) e relação água-amostra na lixiviação aquosa (2 e 3 m/m).

Partindo-se de amostras com massa de 20 g do concentrado mineral, foi realizada a etapa de baking sulfúrico. À massa de amostra em um cadinho de porcelana, foi adicionada uma massa de ácido sulfúrico P.A. (Vetec) previamente pesada, respeitando-se a proporção ácido-amostra (t/t) estabelecida para cada ensaio. Após misturarem-se os dois componentes com auxílio de bastão de vidro, o cadinho contendo mineral e ácido sulfúrico foi levado a um forno mufla (Fornaco, potência 6 kW) para o baking ácido respeitando-se a temperatura e o tempo de forno de cada ensaio. Após essa etapa e resfriamento do cadinho, o conteúdo foi transferido para um reator de vidro contendo água destilada previamente pesada. Nesta etapa, de lixiviação, a massa de água destilada é estabelecida de acordo com a proporção água de lixiviação/amostra (t/t). As lixiviações à temperatura ambiente foram realizadas com auxílio de agitador magnético (IKA C-Mag HS7), respeitando-se o tempo de lixiviação de cada ensaio. Já as lixiviações realizadas a 5°C foram feitas com auxílio de um termômetro e uma cuba de resfriamento com agitação (Incubadora Shaker Láctea), onde foram resfriadas a água de lixiviação e a

de lavagem. Ao fim das lixiviações, filtrou-se a vácuo a suspensão obtida com auxílio de papel de filtro quantitativo previamente pesado, funil de Büchner, e um kitasato. Uma massa de água destilada estabelecida para cada ensaio foi adicionada para lavagem. A água de lavagem foi incorporada ao licor de lixiviação e encaminhados para análise química por ICP. O resíduo sólido foi seco em estufa por 24h a 60°C e encaminhado para análise química por FRX e ICP.

3.2. Ensaio de lixiviação alcalina seguida de lixiviação clorídrica

Foram realizados 8 testes de lixiviação alcalina seguido de lixiviação clorídrica, estudando-se as seguintes variáveis e seus respectivos níveis: temperatura de lixiviação alcalina (150 e 200 °C), tempo de lixiviação alcalina (160 e 240 minutos), massa de NaOH (3,53 e 5,30 g) e teor de sólidos na lixiviação alcalina (11 e 20 %). Partindo-se de aproximadamente 20 g de concentrado mineral foi realizada a etapa de lixiviação alcalina sob pressão. Determinada massa de NaOH e determinado volume de água destilada (indicados conforme o ensaio) foram adicionadas a um copo de teflon. As temperaturas e tempos de ensaio também variaram de acordo com cada ensaio. Foi utilizado um reator com impelidor de agitação, de material Inconel, aquecido por uma manta e com temperatura controlada (marca PARR Instrument).

Após a etapa de lixiviação alcalina sob pressão, a mistura reacional foi separada por filtração a vácuo em funil de Büchner e kitasato. O licor obtido foi separado. Obtiveram-se assim duas soluções finais, um licor inicial, e uma solução resultante da lavagem à quente que foram encaminhadas para análise em ICP. O resíduo sólido foi seco em estufa (marca Odontobrás) por 24h à 60°C e encaminhado para FRX.

A lixiviação clorídrica sequencial foi realizada a partir dos resíduos sólidos, obtidos da lixiviação alcalina sob pressão. Foram pesados aproximadamente 10 g de cada resíduo gerado, e à esta massa foram adicionados 90 mL de solução de HCl 1,0 mol/L. O sistema em um bécher de vidro com tampa de acrílico foi agitado e aquecido por uma placa de aquecimento e agitação (marca IKA) ligada a um controlador/termopar (marca IKA). A temperatura do sistema foi mantida em 90°C, e o tempo de reação para todos os ensaios foi de 3 horas.

Após a etapa de lixiviação clorídrica, foi realizada uma filtração da mistura reacional a vácuo seguido de lavagem com um volume de 90 mL água destilada, à temperatura ambiente. O licor foi misturado à solução resultante da lavagem. Como na etapa anterior, o resíduo sólido obtido no filtro foi seco em estufa por 24h a 60°C, pulverizado com auxílio de grau e pistilo e transferido para um recipiente de armazenagem. Os parâmetros da lixiviação clorídrica foram constantes para todos os ensaios. Os licores finais, e o resíduo sólido foram encaminhados para análise em ICP-OES e FRX.

4. Resultados e Discussão

Foram considerados para fins de avaliação os resultados de extração dos elementos zircônio, ítrio, titânio, nióbio, tântalo e estanho, tomando tório como contaminante. O Fe, normalmente tomado como contaminante em amostras minerais não-ferrosas, não foi levado em consideração nesse trabalho devido a sua baixa quantidade

na amostra. Já o tório, mesmo em baixos teores, é tratado como contaminante devido a sua radioatividade, o que é indesejado para diversos processos industriais.

As análises estatísticas foram realizadas pela equipe do projeto e neste trabalho, por conta de limitações de espaço, foram apenas apresentados alguns resultados indicativos de como as variáveis de processo e seus respectivos níveis estudados influenciaram nas extrações dos elementos para as duas rotas. Além disso, réplicas de todos os ensaios necessitam ser realizadas para melhor confiabilidade dos resultados.

4.1. Baking sulfúrico

A tabela 2 mostra os resultados de extração para os elementos Nb, Sn, Ta, Th, Y e Zr nos testes realizados de baking sulfúrico seguido de lixiviação aquosa.

Tabela 2. Resultados de extração nos experimentos de baking ácido.

Testes	% de extração baking					
	Nb	Sn	Ta	Th	Y	Zr
1	3,85	2,86	3,62	26,69	13,95	2,14
2	66,91	11,89	32,10	9,73	10,76	1,27
3	3,14	3,90	3,50	33,85	14,00	3,03
4	38,45	10,72	23,03	33,18	16,25	2,83
5	63,48	10,61	28,66	24,60	15,33	2,34
6	11,29	5,08	15,63	15,28	14,76	1,48
7	1,75	1,71	1,14	40,83	16,42	3,29
8	38,74	9,70	27,02	25,10	12,63	2,14

É possível observar com esses resultados que o elemento com a maior taxa de extração a frente dos parâmetros utilizados foi o Nb, tendo também a maior taxa de variação de extração de 1,75% no teste 7, até 66,91% no teste 2. Através de métodos estatísticos foi possível determinar que o aumento da temperatura do forno tem uma interferência negativa na extração de Nb, Sn e Ta. Essa informação é corroborada com os resultados, já que os testes que apresentaram taxa de extração acima de 15% para o Nb foram à temperaturas de 500 °C, a menor usada na etapa do forno. O mesmo efeito é observado nos resultados de Sn e Ta, em que seus maiores valores de extração foram nos testes de menor temperatura de forno, porém em menor porcentagem. Para Th, Y e Zr não foi possível observar nenhum padrão na taxa de extração envolvendo os parâmetros. Para o Th, mesmo observando uma alta variação de porcentagem de extração, de 9,73% até 40,83%, esta não estava diretamente relacionada a um parâmetro específico, podendo ser explicada apenas como a influência dos parâmetros em conjunto. Para os elementos Y e Zr não ocorreu mudança drástica na taxa de extração mesmo com a alteração de parâmetros em cada teste, mostrando que para os mesmos é necessário um estudo mais aprofundado para encontrar, um parâmetro, ou um conjunto deles que possa influenciar positivamente na taxa de extração.

4.2. Lixiviação alcalina/clorídrica

Para os testes de lixiviação alcalina/clorídrica os resultados de extração são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados de extração nos experimentos de lixiviação alcalina/clorídrica.

Testes	Nb	Sn	Ta	Th	Y	Zr
1	1,09	0,20	0,39	25,32	42,94	2,60
2	0,36	0,28	1,15	24,35	42,26	2,44
3	0,51	0,17	0,52	20,18	40,55	2,35
4	0,19	0,27	0,49	27,55	41,22	2,79
5	0,59	0,17	0,85	19,70	39,75	2,05
6	0,35	0,20	0,82	18,50	41,02	2,34
7	0,53	0,17	0,65	19,92	40,10	2,08
8	0,31	0,28	0,61	16,97	40,97	2,19

Deve-se ser ressaltado que os valores apresentados retratam as extrações ocorridas durante a lixiviação clorídrica. Esses foram tomados como a extração global do processo uma vez que não ocorreram extrações significativas na etapa alcalina, já que o intuito dessa lixiviação não era a extração das espécies para o licor e sim a conversão dos fosfatos a hidróxidos.

Através dos resultados mostrados é possível observar que Nb, Sn, Ta e Zr não apresentaram uma taxa de extração significativa, mostrando que o processo de lixiviação alcalina/clorídrica foi pouco efetivo e os parâmetros que foram alterados em cada teste não influenciaram na extração desses elementos. No que diz respeito a Y e Th esse processo é bem-vindo já que foi possível observar valores significativos de extração desses elementos. Porém, a extração de Y foi semelhante em todos os testes, mostrando não haver influência de parâmetro algum na extração dentro dos níveis estudados. No caso do Th, as análises estatísticas mostraram que a concentração de NaOH na lixiviação alcalina influencia negativamente na extração, o que significa que quanto menor a massa de NaOH usada, maior seria o percentual de extração.

5. Conclusão

A proposta de estudo desse trabalho foi explorar e comparar métodos para extração de Y, Th, Nb, Sn, Zr e Ta observando qual seria a melhor rota metalúrgica. No baking sulfúrico seguido de lixiviação com água pode-se observar que para os elementos Nb, Th, Ta e Y a temperatura de forno apresentou influência na taxa de extração dos três primeiros elementos. As variáveis de processo não foram significativas para a extração de Y. Na lixiviação alcalina seguida de lixiviação clorídrica os resultados mostraram que a rota parece ser melhor indicada para extração de Th e Y sendo apenas o Th influenciado por um parâmetro variado nos testes. Isso pode ser benéfico em amostras que apresentem pequenas quantidades de Th, podendo haver a possibilidade de separação e isolamento prévio desse elemento.

Como testes exploratórios, essas rotas de processo de extração apresentaram resultados indicativos, principalmente para a extração de Nb e Ta pela rota de baking ácido e Y e Th pela rota alcalina, abrindo a possibilidade de estudos mais aprofundados com novos parâmetros e diferentes níveis que não foram abordados nesse trabalho.

6. Agradecimento

Agradeço a Mineração Taboca S.A. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela concessão da bolsa. Aos colaboradores do CETEM, minha orientadora Marisa Nascimento, João Victor e familiares.

7. Referências Bibliográficas

DUTRA I. **As Atividades da Taboca e as Terras Raras de Pitinga**. [III Seminário Brasileiro de Terras-Raras]. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM. Rio de Janeiro-RJ; 2015.

GUPTA, C.K.; KRICHNAMURTHY, N. **Extractive metallurgy of Rare Earths**,. 2.ed. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 2004. 839p.

GUPTA, C.K., KRICHNAMURTHY, N., 2005. **Extractive Metallurgy of Rare Earths**. USA, NY: CRC press;2005;537.

HABASHI, F. **Handbook of Extractive Metallurgy v. III**, Germany, Weinheim: Wiley-VCH; 1977.

KIM, E.; OSSEO-ASARE, K. **Hydrometallurgy**,. vol. 113-114, 2012, p. 67-78.

LIM, H., IBANA D., EKSTEEN J. **Leaching of rare earths from fine-grained zircon silicate ore** *Journal of Rare Earths* 2016; 9; 34.

LIMA, J. M. G. - **Relatório Técnico 27 - Perfil da Mineração do Estanho** – J. Mendo Consultoria - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME SECRETARIA DE GEOLOGIA, MINERAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO MINERAL-SGM – Agosto, 2009 – Disponível em:< http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P18_RT27_Perfil_da_Minerao_do_Estano.pdf/5cb526d8-a6f7-45a6-aff5-8827a636a5bb>. Acesso em: 31/08/2019.

MATIOLO E. **Ensaio de concentração física da amostra de Pitinga**. [Relatório Interno]. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCTIC; 2018.

NEWMAN R. **Caracterização Tecnológica da amostra da mina de Pitinga**. [Relatório Final – Proterras In: Nascimento]. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCTIC; 2018.

RIBEIRO, V.M.; SANTOS, R.L.C. **Série de estudos e documentos: Breve Revisão Bibliográfica dos Processos de Lixiviação de Minérios e Concentrados de Terras-Raras**. 1 ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2014, v. 84. 50p.