

# IX Jornada PCI ANAIS

11 e 12 de novembro de 2020

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral

Rio de Janeiro - RJ

## **PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA**

**Jair Messias Bolsonaro**

Presidente

## **MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÕES**

**Marcos Cesar Pontes**

Ministro de Estado

**Leonidas de Araújo Medeiros Junior**

Secretário-Executivo

**Darcton Policarpo Damião**

Subsecretário de Unidades Vinculadas

**Alexandre Mendonça Gonçalves**

Coordenador-Geral de Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

## **CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL**

**Silvia Cristina Alves França**

Diretora

**Marusca Santana Custodio**

Coordenadora Substituta de Administração - COADM

**Robson de Araújo D'Ávila**

Coordenador de Planejamento, Gestão e Inovação - COPGI

**Paulo Fernando Almeida Braga**

Coordenador de Processamento e Tecnologias Minerais - COPTM

**Andréa Camardella de Lima Rizzo**

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA

**Francisco Wilson Hollanda Vidal**

Coordenador de Rochas Ornamentais - CORON

**José Antônio Pires de Mello**

Coordenador de Análises Minerais - COAMI

**CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL**

**IX JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO  
INSTITUCIONAL**

Inovação para a Competitividade da Indústria Mineral

**ANAIS**

Rio de Janeiro, 11 e 12 de novembro de 2020

Copyright © 2020 CETEM/MCTI

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

## **COMISSÃO DA IX JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO INSTITUCIONAL**

### **Organizadora e Editora**

Dra. Marisa Bezerra de Mello Monte

### **Comissão PCI/CETEM**

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

### **COMISSÃO AVALIADORA EXTERNA**

Rosa Malena Fernandes Lima - UFOP - Presidente  
Ismael Vemdrame Flores - METALMAT/UFRJ  
Amilton Sinatora - ITV/VALE  
Maria Manuela Maia Lé Tassinari - USP  
Maria Heloisa Barros de Oliveira Frascá - MHB

### **COMISSÃO AVALIADORA INTERNA DO CETEM**

Adelson Antônio de Castro - Presidente  
Rosana Elisa Coppedê da Silva  
Felipe Sampaio Alencastro  
Daniele Leonel da Rocha

### **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  
CRB 3982

### **Informações:**

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

---

Jornada do Programa de Capacitação Institucional (9.: 2020: Rio de Janeiro)  
Anais da IX Jornada do Programa de Capacitação Institucional – PCI / Marisa  
Bezerra de Mello Monte (Coord.). \_\_Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2020.  
255 p.: il. (Jornada do Programa de Capacitação Institucional, 9).  
1. Ciência e tecnologia. 2. Pesquisa científica I. Centro de Tecnologia Mineral.  
II. Monte, Marisa Bezerra de Mello (Coord.). III. Título.

ISBN 978-65-5919-014-0

CDD - 001.4

---

## APRESENTAÇÃO

A Jornada do Programa de Capacitação Institucional (JPCI) do CETEM tem como objetivo apresentar e divulgar, à comunidade científica, aos parceiros e empresas os projetos em desenvolvimento pelos pesquisadores do Programa. O CETEM realizou, nos dias 11 e 12 de novembro, a IX Jornada do Programa de Capacitação Institucional e ora apresentamos os Anais do evento. O evento teve início às 9h, com a abertura da Diretora do CETEM, Silvia Cristina Alves França com a apresentação da comissão de avaliação externa.

Foram 40 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 o evento, ocorreram 19 apresentações orais de trabalhos de bolsistas PCI de nível DA, DB e DC e 21 apresentações orais, no segundo dia do evento, dos bolsistas PCI de nível DD e DE. O evento foi realizado de forma online devido à pandemia do COVID-19. Todas as apresentações estão disponíveis no canal do CETEM do YouTube.

Uma comissão de avaliação externa composta por: Rosa Malena Fernandes Lima – UFOP (Presidente), Ismael Vemdrame Flores – METALMAT/UFRJ, Amilton Sinatora – ITV /VALE, Maria Manuela Maia Lé Tassinari – USP e Maria Heloisa Barros de Oliveira Frascá – MHB selecionaram dois destaques entre as apresentações dos bolsistas DA, DB e DC. Já uma comissão de avaliação interna do CETEM composta por: Adelson Antônio de Castro (Presidente), Rosana Elisa Coppedê da Silva, Felipe Sampaio Alencastro e Daniele Leonel da Rocha selecionaram dois destaques entre os trabalhos apresentados por bolsistas com graduação e técnicos de nível médio. Os melhores trabalhos da IX JPCI/CETEM de acordo com a banca avaliadora externa e interna foram:

**Destaque Científico:** Felipe Sampaio Alencastro com o trabalho *"Redução da umidade de minério de ferro por meio de aplicação de plasma frio"* sob supervisão da Dra. Marisa Monte.

### **Destaque Tecnológico:**

Mariane Costalonga de Aguiar com o trabalho *"Utilização de resíduo de rocha ornamental para fabricação de cerâmica vermelha no Estado do Espírito Santo"*, sob supervisão da Dra. Monica Borlini.

**Destaque entre os Graduados:** Bruna Xavier Faitanin com o trabalho *"Utilização do método AHP (Analytic Hierarchy Process) como parte do processo de classificação de rochas ornamentais"*, sob supervisão do Dr. Francisco Hollanda.

**Destaque entre os Técnicos:** Willen Rodrigues Braz da Silva com o trabalho *"Estudos de tecnologias hidrometalúrgicas para minérios de terras-raras: Lixiviação acética de carbonatos presentes em minérios carbonatíticos"*, sob supervisão da Dra. Marisa Nascimento.

Fazem parte da comissão interna do Programa de Capacitação Institucional do CETEM: Marisa Bezerra de Mello Monte (Presidente), Robson Araújo D'ávila, Ysrael Marrero Vera e Arnaldo Alcover Neto. A comissão PCI/CETEM e a diretoria do CETEM parabenizam a todos os envolvidos pela dedicação e pelos excelentes trabalhos apresentados.

Silvia Cristina Alves França  
Diretora do CETEM

Marisa Bezerra de Mello Monte  
Presidente da Comissão PCI/CETEM

## SUMÁRIO

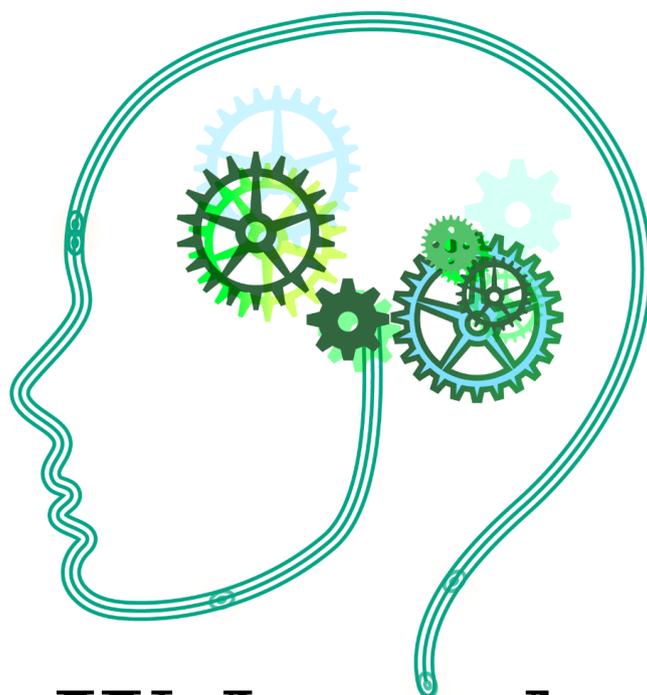
### Apresentações Orais

<b>Análise da repetibilidade e reprodutibilidade na determinação da densidade aparente de rochas aglomeradas</b> Abiliane de Andrade Pazeto	7
<b>Desenvolvimento de um processo de extração de níquel e cobalto em biorreator</b> Ana Carolina de Oliveira Santana	14
<b>Planejamento da caracterização de materiais de referência de agrominerais: rochas basálticas e diabásicas</b> Carla de Matos Ribeiro	22
<b>Efeito do uso combinado de misturas de eteraminas na flotação do quartzo proveniente de um minério de ferro</b> Danielle Andrade Pimentel	29
<b>Produção de exopolissacarídeos (EPS) por <i>Paenibacillus sp.</i> visando aplicação biotecnológica</b> Diogo Simas Bernardes Dias	36
<b>Concreto celular com Ecofiler de resíduos de mármore e granito</b> Fábio Conrado de Queiróz	44
<b>Redução da umidade de concentrado de minério de ferro por meio da aplicação de plasma frio</b> Felipe Sampaio Alencastro	52
<b>Aplicação da base de informações do CETEM sobre economia mineral e indicadores de desenvolvimento para a avaliação de incidência da Covid-19 em municípios mineradores</b> Fernando Ferreira de Castro	59
<b>Fluxo e inventário do ciclo de vida da aplicação das rochas ornamentais na construção civil</b> José Luis Saravia Ocharán	68
<b>Avaliação de riscos à saúde humana e ecológicos por rompimento da Barragem I da Vale em Brumadinho-MG</b> Lillian Maria Borges Domingos	75
<b>Utilização de resíduo de rocha ornamental para fabricação de cerâmica vermelha no Estado do Espírito Santo</b> Mariane Costalonga de Aguiar	82
<b>Desenvolvimento de um plugin de delimitação para o ambiente ImageJ</b> Nancy Baygorrea	89
<b>Estudos cinéticos de biomassa fúngica inativa na biossorção de ítrio, európio e lutécio</b> Nice de Vasconcelos Coimbra	96
<b>Desenvolvimento de uma rota de recuperação do diamante sintético no âmbito do Programa Centelha</b> Phillipe Fernandes de Almeida	103
<b>Monitoramento e previsão operacional de sistemas de desaguamento de polpas minerais com auxílio de modelos matemáticos</b> Rafaella Fernanda de Almeida	110
<b>Avaliação tecnológica da pintura Mural Jogos Infantis, de Candido Portinari</b> Rosana Elisa Coppedê Silva	118
<b>Avaliação da toxicidade de elementos terras raras para diferentes bioindicadores</b> Tamine Martins Roldão	127
<b>Cobalto como subproduto de minérios de níquel lateríticos: mineralogia detalhada e caracterização tecnológica</b> Vivian Fernandes Moutinho	134

## SUMÁRIO

### Sessão de Pôsteres

<b>Extração por solvente de elementos de terras-raras presentes em pó de lâmpadas fluorescentes</b>	141
Ana Carolina Sales Pereira de Sousa	
<b>Caracterização química de amostras geológicas por fluorescência de raios-X</b>	148
André Luiz Oliveira de Castro	
<b>Utilização do método AHP (<i>Analytic Hierarchy Process</i>) como parte do processo de classificação de rochas ornamentais</b>	155
Bruna Xavier Faitanin	
<b>Otimização do processo para produção de cloreto de lítio grau bateria a partir do espodumênio</b>	162
Camila Prestes Pinto	
<b>Estudos de flotação de carbonatos sem etapa prévia de deslamagem de um minério de pirocloro</b>	169
Carlos Henrique B. Joaquim	
<b>Estudo de flotação em coluna para concentração da fração fina de minério de fosfato</b>	176
Ernande João Alvarenga dos Santos	
<b>Estudo do aproveitamento de elementos terras raras de lâmpadas esgotadas</b>	181
Fábio dos Santos Gonçalves	
<b>Determinação de cloreto em amostras de água por turbidimetria e potenciometria com eletrodo íon seletivo: curvas analíticas</b>	186
Fábio Silva da Costa	
<b>Avaliação da biodisponibilidade de samário e lantânio para dois organismos terrestres expostos a solo natural contaminado com soluções sintéticas</b>	191
Gisele Petronilho Heidelmann	
<b>Determinação de FeO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>total</sup> em amostras de minério de ferro por espectrometria de fluorescência de raios X</b>	199
Jaqueline Veloso de Oliveira	
<b>Estudos de tecnologias hidrometalúrgicas para minérios de terras-raras: remoção de carbonatos por lixiviação ácida seletiva</b>	206
João Victor de Moraes Silva	
<b>Modelagem molecular como ferramenta na elucidação de fenômenos de superfície na flotação de quartzo</b>	213
Lucas Andrade Silva	
<b>Avaliação da digestão ácida de minério de ferro em forno de micro-ondas para a especiação de ferro: trabalhos executados em 2020</b>	219
Lucilene Santana de Oliveira	
<b>Caracterização tecnológica da obra “Colheita da Cana-de-Açúcar” de Cândido Portinari</b>	225
Michelle Teixeira Costa C. dos Santos	
<b>Levantamento de resíduos e rejeitos e o potencial de diversificação de produtos da atividade mineral na região Centro-Oeste para agrominerais</b>	231
Patrick dos Santos Alves	
<b>Progresso do desenvolvimento de tecnologias de separação para a produção dos óxidos de terras raras empregados na produção de ímãs permanentes</b>	238
Renata Maria de Freitas	
<b>Substituição do tetraborato de lítio utilizado na etapa de fusão de amostras geológicas pelo ácido bórico</b>	244
Sônia da Silva	
<b>Estudos de moagem e flotação de um minério de fosfato</b>	249
Stéphanie Oliveira Moura e Sá	
<b>Análise da metodologia de medição dos resultados do ensaio de polimento de rochas ornamentais</b>	256
Victor Moza Ponciano	
<b>Estudos de tecnologias hidrometalúrgicas para minérios de terras-raras: Lixiviação acética de carbonatos presentes em minérios carbonatíticos</b>	262
Willen Rodrigues Braz da Silva	



IX Jornada

**PCI**

Apresentações Orais

# **Análise da repetibilidade e reprodutibilidade na determinação da densidade aparente de rochas aglomeradas**

## **Repeatability and reproducibility analysis on apparent density determination of 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**

Desde 2018, o Núcleo Regional do Espírito Santo (CETEM/NRES) vem desenvolvendo um estudo pré-normativo para ensaios de caracterização tecnológica de rochas aglomeradas. Um importante aspecto a ser considerado nesse estudo é a confiança do sistema de medição empregado nos ensaios, visto que a validade dos dados experimentais obtidos depende de sua adequação. O sistema de medição pode ser avaliado por meio do índice de repetibilidade e reprodutibilidade (R&R). A repetibilidade corresponde à variação do dispositivo, enquanto a reprodutibilidade refere-se a diferenças que podem existir entre as medidas de diferentes operadores. O objetivo deste trabalho foi calcular o parâmetro R&R na determinação da densidade aparente de uma rocha aglomerada pelo método estatístico da Média e Amplitude, a fim de contribuir com o estudo pré-normativo brasileiro. Os resultados mostraram valores do índice R&R abaixo de 10% e estabilidade no controle estatístico das cartas de controle geradas, indicando capacitação do sistema de medição e confiabilidade na metodologia utilizada.

**Palavras chave:** rochas aglomeradas, análise do sistema de medição, parâmetro R&R.

### **Abstract**

Since 2018, the Espírito Santo Branch (CETEM / NRES) has been developing a pre-normative study for technological characterization testing of agglomerated stones. An important aspect to be considered in this study is the confidence in the measurement system of testing since the validity of the obtained experimental data depends on its adequacy. The measurement system can be evaluated through the repeatability and reproducibility gauge (R&R). Repeatability corresponds to the device variation, while reproducibility refers to differences that may exist between measurements taken by different operators. The objective of this work was to calculate the R&R gauge in the apparent density determination of an agglomerated stone by the Average and Range method, in order to contribute to the Brazilian pre-normative study. The results obtained show values of the R&R gauge below 10% and stability in the statistical control of the generated control charts, indicating the suitability of the measurement system and reliability of the methodology used.

**Key words:** agglomerated stones, measurement system analysis, R&R gauge.

## **1. Introdução**

O Núcleo Regional do Espírito Santo (NRES/CETEM) vem elaborando, desde 2018, um estudo pré-normativo de ensaios de caracterização tecnológica para rochas aglomeradas no intuito de futuramente apresentar à ABNT propostas de normas específicas para esses materiais. As rochas aglomeradas são produtos industrializados obtidos a partir da mistura de agregados de rochas naturais, resinas e aditivos (AENOR, 2011).

A importância do estudo pré-normativo reside no fato de que cresce ano a ano o consumo dos aglomerados no país (CHIODI FILHO, 2020), sem haver, no entanto, o conhecimento adequado de seu desempenho como material de revestimento, em parte devido à inexistência de normas brasileiras de caracterização. Há ainda que se mencionar a pequena gama de laboratórios habilitados no Brasil para a prestação desse serviço, o que coloca o Laboratório de Caracterização de Rochas Ornamentais - LABRO do NRES em posição estratégica ao qualificar-se para atender as novas exigências do mercado.

Nos anos anteriores, a metodologia do estudo pré-normativo consistiu em testar o pacote de normas europeu que foi adotado como base e elaborar um memorial de cálculo de incerteza da medição para os ensaios realizados (PAZETO & VIDAL, 2018; 2019). Na fase atual do trabalho, abordou-se a avaliação do sistema de medição (SM), que corresponde ao conjunto de operações, equipamentos e pessoal envolvidos na execução de uma medida (MSA, 2010). A confiabilidade do SM é de extrema importância para o estudo pré-normativo, visto que a validação dos dados obtidos experimentalmente depende de sua adequação (RIBEIRO & CATEN, 2012).

O parâmetro de repetibilidade e reprodutibilidade (R&R) é uma das formas mais utilizadas para se avaliar o SM. Segundo o VIM (2012), a repetibilidade é definida como a variação das medições obtidas por um mesmo equipamento de medição, utilizado inúmeras vezes por um mesmo operador, medindo uma mesma peça. Já a reprodutibilidade é definida como a variação das médias obtidas por diferentes operadores, utilizando o mesmo equipamento de medição para medir uma mesma peça.

A obtenção do parâmetro R&R, além de importante para validação do estudo pré-normativo, também servirá de base para a inclusão do LABRO em programas interlaboratoriais no Brasil e no exterior, atualmente em fase de planejamento.

## **2. Objetivos**

Realizar ensaio de determinação da densidade aparente em uma rocha aglomerada e calcular o parâmetro R&R das massas pelo método da média e amplitude a fim de contribuir com o estudo pré-normativo brasileiro.

## **3. Material e Métodos**

O ensaio de determinação da densidade aparente foi realizado no LABRO/NRES, utilizando-se uma rocha aglomerada produzida no norte do estado do Espírito Santo, comercialmente denominada Branco Galaxy (Figura 1). O material é composto por quartzo em uma ampla faixa granulométrica, pigmento branco e resina poliéster como aglutinante.

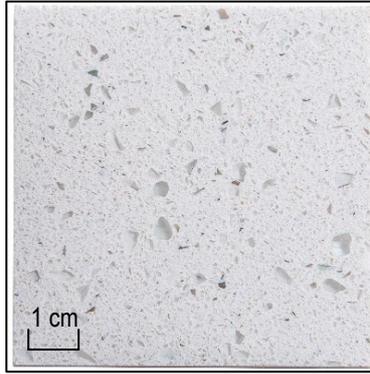


Figura 1. Amostra da rocha estudada Branco Galaxy.

O ensaio foi realizado em uma balança Marte Científica, modelo AD 2000, com resolução de  $\pm 0,01g$ , seguindo a norma EN 14617-1 (AENOR, 2013). A densidade aparente,  $M_v$ , é obtida pela relação das massas seca ( $M_o$ ), saturada ( $M_t$ ) e submersa ( $M_a$ ) conforme a equação 1:

$$M_v = \frac{M_o \cdot 100}{(M_t - M_a)} \quad (1)$$

Após realização do ensaio, o parâmetro R&R das massas foi calculado pelo método da Média e Amplitude conforme o Manual de Análise do Sistema de Medição - MSA (2010), selecionando-se 10 corpos de prova aleatórios, que foram pesados 3 vezes cada, por 2 operadores distintos.

O cálculo inicia-se obtendo o desvio padrão do instrumento de medição ( $\sigma_e$ ), que corresponde à razão entre a amplitude média ( $\bar{R}$ ) das medições efetuadas pelos operadores e  $d_2$ , constante tabelada para o número de peças ( $n$ ), operadores e medições ( $r$ ) em estudo (neste caso, 1,693). Por sua vez, a repetibilidade (VE), ou variação do instrumento, é obtida multiplicando-se  $\sigma_e$  pelo fator 5,15, intervalo que abrange 99% da variação esperada para uma distribuição normal (Equação 2).

$$\sigma_e = \frac{\bar{R}}{d_2} \rightarrow VE = \sigma_e \cdot 5,15 \quad (2)$$

Para a reprodutibilidade (VO), deve-se calcular a amplitude entre as médias das medições obtidas por cada operador ( $R_o$ ), e aplicá-la na equação compensando-se a contaminante VE. Em seguida, obtém-se o desvio-padrão ajustado entre operadores ( $\sigma_o$ ) (Equação 3):

$$VO = \sqrt{\left(5,15 \cdot \frac{R_o}{d_2}\right)^2 - \frac{(\sigma_e \cdot 5,15)^2}{nr}} \rightarrow \sigma_o = \frac{VO}{5,15} \quad (3)$$

Conhecida a variabilidade devido a VE (equipamento) e VO (operadores), a variabilidade do sistema de medição R&R e seu desvio padrão ( $\sigma_m$ ) são calculados (Equação 4):

$$R\&R = \sqrt{(VE)^2 + (VO)^2} \rightarrow \sigma_m = \sqrt{(\sigma_e)^2 + (\sigma_o)^2} \quad (4)$$

A variabilidade das peças ( $\sigma_p$ ) é obtida pela razão entre a amplitude das médias das peças ( $R_p$ ) e a constante  $d_2$ , para em seguida obter-se a variação total das peças (VP) (Equação 5):

$$\sigma_p = \frac{R_p}{d_2} \rightarrow VP = \sigma_p \cdot 5,15 \quad (5)$$

Por fim, a variabilidade total (VT), e a variação em termos de desvio padrão ( $\sigma_t$ ) são obtidas somando-se a variabilidade do sistema de medição com a variabilidade das peças (Equação 6):

$$VT = \sqrt{(R\&R)^2 + (VP)^2} \rightarrow \sigma_t = \sqrt{(\sigma_m)^2 + (\sigma_p)^2} \quad (6)$$

A adequação do sistema de medição (SM) é avaliada em termos percentuais, quantificando-se o percentual da variabilidade total do processo que é devida ao sistema de medição (Equação 7). A contribuição (%) de VE, VO e VP é calculada pela mesma equação, substituindo-se %R&R.

$$\%R\&R = 100 \cdot \frac{R\&R}{VT} \quad (7)$$

Foram geradas ainda cartas de controle para monitorar o SM analisando-se as médias ( $X$ ) e amplitudes ( $R$ ) das medições de cada massa. Os cálculos dos limites centrais (LM), superiores (LSC) e inferiores (LIC) das cartas seguiram o preconizado pelo MSA (2010).

#### 4. Resultados e Discussão

As Tabelas 1 a 3 contêm as médias e amplitudes resultantes das três medições realizadas por cada operador, bem como a média das peças entre operadores para cada uma das massas envolvidas no ensaio de determinação da densidade do Branco Galaxy.

Tabela 1. Médias ( $X$ ) e amplitudes ( $R$ ) das medições por operador e média geral das peças ( $X_p$ ) para a massa seca (g).

		Peças									
		1	5	8	17	21	22	25	28	31	35
$X$	Op 1	249,26	250,97	253,89	252,84	250,79	251,58	252,89	252,51	251,30	252,24
	Op 2	249,27	250,98	253,88	252,86	250,8	251,57	252,9	252,5	251,3	252,23
$R$	Op 1	0,03	0,01	0,01	0,03	0	0,01	0,02	0,02	0	0,01
	Op 2	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0	0,02	0,02
$X_p$		249,26	250,98	253,89	252,85	250,79	251,57	252,89	252,50	251,30	252,23

Tabela 2. Médias ( $X$ ) e amplitudes ( $R$ ) das medições por operador e média geral das peças ( $X_p$ ) para a massa saturada (g).

		Peças									
		1	5	8	17	21	22	25	28	31	35
$X$	Op 1	249,36	251,06	253,98	252,94	250,88	251,65	252,98	252,59	251,37	252,32
	Op 2	249,35	251,05	253,98	252,93	250,87	251,66	252,98	252,61	251,38	252,32
$R$	Op 1	0,02	0,06	0,03	0,04	0,01	0,03	0,03	0,04	0,02	0,02
	Op 2	0,02	0,02	0,01	0,03	0,01	0,03	0,04	0,01	0,03	0,01
$X_p$		249,36	251,06	253,98	252,93	250,88	251,66	252,98	252,60	251,38	252,32

Tabela 3. Médias ( $\bar{X}$ ) e amplitudes ( $R$ ) das medições por operador e média geral das peças ( $\bar{X}_p$ ) para a massa submersa (g).

		Peças									
		1	5	8	17	21	22	25	28	31	35
$\bar{X}$	Op 1	144,59	145,47	147,23	146,52	145,44	145,90	146,61	146,42	145,69	146,27
	Op 2	144,56	145,49	147,25	146,65	145,44	145,91	146,63	146,47	145,66	146,35
$R$	Op 1	0,03	0,06	0,17	0,28	0,05	0,11	0,08	0,12	0,13	0,14
	Op 2	0,09	0,06	0,22	0,35	0,03	0,04	0,06	0,10	0,07	0,05
$\bar{X}_p$		144,58	145,48	147,24	146,59	145,44	145,90	146,62	146,44	145,67	146,31

A Tabela 4 apresenta o parâmetro R&R e demais fontes de variação encontradas através da aplicação do método da Média e Amplitude sobre os dados das Tabelas 1 a 3.

Tabela 4. Resultado do estudo R&R para as massas seca, saturada e submersa.

	Massa seca $M_o$	Massa saturada $M_t$	Massa submersa $M_a$
Varição Total (VT)	7,49	7,49	4,33
Repetibilidade (VE%)	0,55	1,04	7,87
Reprodutibilidade (VO%)	0,11	0,28	1,77
R&R (R&R%)	0,56	1,07	8,07
Peças (VP%)	100,00	99,99	99,67

De acordo com o MSA (2010), um sistema de medição é considerado aceitável quando a variação do índice R&R for menor que 10%, o que foi alcançado pelas três massas analisadas. Com exceção da repetibilidade da massa submersa, os parâmetros VE e VO das massas apresentaram porcentagens bastante baixas em relação à variabilidade das peças (VP), estabelecendo que as contribuições dos operadores e do equipamento não são significativas neste estudo.

As cartas de controle das médias da massa seca (Figura 2), saturada (Figura 4) e submersa (Figura 6) corroboram os resultados da Tabela 4, pois demonstram uniformidade com relação às medições dos operadores. O fato de que todos, ou a maioria dos pontos ficarem fora dos limites de controle indica a adequabilidade do SM, pois a variabilidade intrínseca das peças (pontos) é maior do que a repetibilidade do SM (limites de controle).

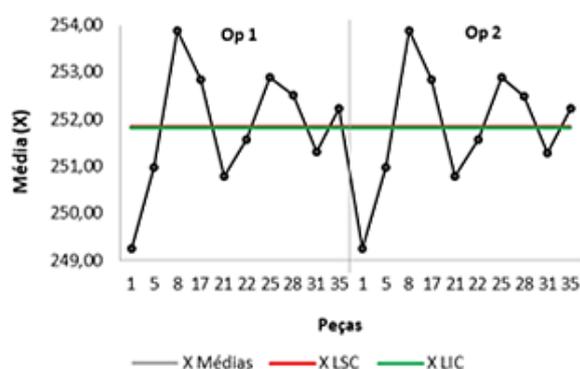


Figura 2. Carta de controle das médias da massa seca.

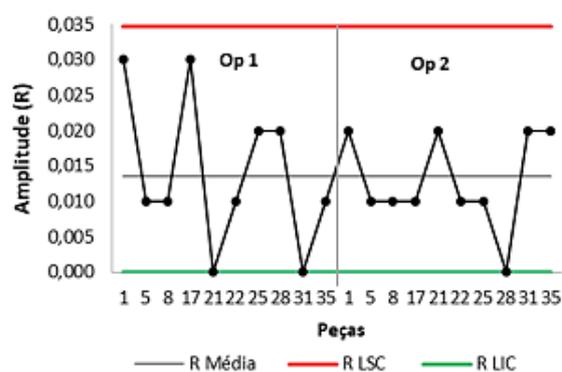


Figura 3. Carta de controle da amplitude da massa seca.

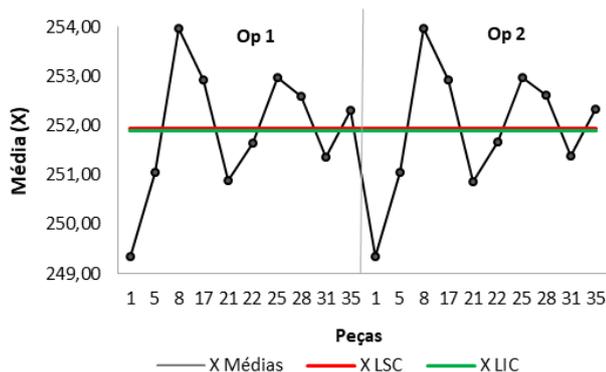


Figura 4. Carta de controle das médias da massa saturada.

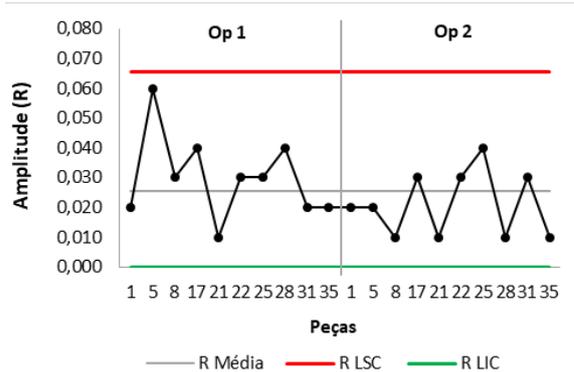


Figura 5. Carta de controle das amplitudes da massa saturada.

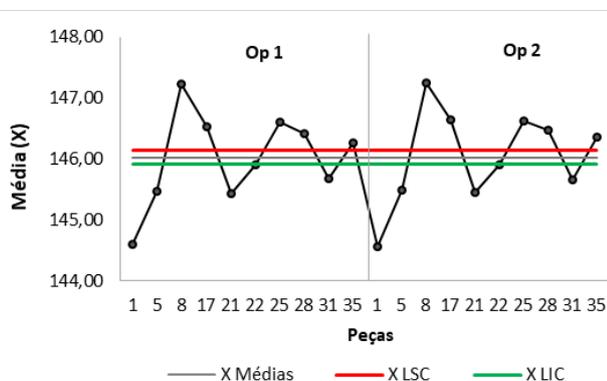


Figura 6. Carta de controle das médias da massa submersa.

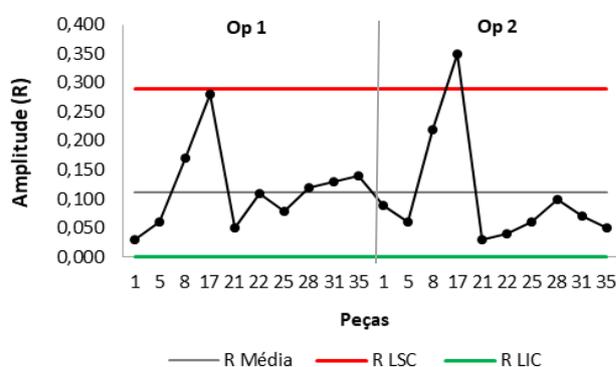


Figura 7. Carta de controle das amplitudes da massa submersa.

**Legendas:** X Médias: limite central das médias; X LSC: limite superior de controle das médias; X LIC: limite inferior de controle das médias; R Média: limite central da amplitude; R LSC: limite superior de controle da amplitude; R LIC: limite inferior de controle da amplitude.

Analisando-se as cartas de controle das amplitudes (Figuras 3 e 5), observa-se que as medições da massa seca e saturada se encontram sob controle estatístico, conforme recomenda o MSA (2010). Para a massa submersa (Figura 7), no entanto, identifica-se uma pequena dificuldade com o método para ambos operadores. Como o ponto além dos limites corresponde à mesma peça (17), infere-se que este corpo de prova em específico dificultou o manuseio no kit hidrostático.

## 5. Conclusões

O conhecimento do parâmetro R&R de um sistema de medição confere maior confiabilidade aos resultados de um novo ensaio, e por consequência ao estudo pré-normativo em si.

O índice R&R calculado neste trabalho pelo método da Média e Amplitude apresentou valor abaixo de 10%, demonstrando a adequação do sistema de medição para a determinação da densidade aparente de rochas aglomeradas e a confiabilidade da metodologia de ensaio europeia utilizada. Como esperado, a maior contribuição para o índice provém da variabilidade natural dos corpos de prova da rocha estudada.

No geral, as cartas de controle para as médias e amplitudes das massas demonstraram que as medições se situaram sob controle estatístico, e que os operadores são capazes de reproduzir o método. Uma pequena discrepância foi observada para a carta da amplitude da massa submersa, relacionada à habilidade para manusear o corpo de prova no kit hidrostático. Para que a medição não seja prejudicada em nenhum novo ensaio, a fixação do dispositivo ou a posição do operador para a medição podem ser melhorados.

## 6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida (301583/2020-0 e 300666/2020-9) e à Guidoni Quartz pela doação de amostras.

## 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 14618** - Piedra aglomerada. Terminología y clasificación, 2011.

CHIODI FILHO, C. **Balanço das exportações e importações brasileiras de rochas ornamentais em 2019**. Informe 01/2020. Disponível em: [https://abirochas.com.br/wp-content/uploads/2020/06/Informe-01\\_2020-Balan%C3%A7o-2019.pdf](https://abirochas.com.br/wp-content/uploads/2020/06/Informe-01_2020-Balan%C3%A7o-2019.pdf). Acesso em: 31 de ago. 2020.

MSA. **Análise dos sistemas de medição**. Manual de referência. 4ª. ed. São Paulo: IQA, 2010. 232 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, 7 de novembro de 2018.

PAZETO, A. A; VIDAL, F. W. H. **Normatização de ensaios de caracterização tecnológica para rochas aglomeradas**. VIII Jornada do Programa de Capacitação Institucional – PCI/CETEM – Rio de Janeiro, p. 9-16, 30 e 31 de outubro de 2019.

RIBEIRO, J. L. D; CATEN, C. S.T. **Série Monográfica Qualidade - Controle Estatístico do Processo**. FEENG/UFRGS, Porto Alegre - RS, 2012.

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

# **Desenvolvimento de um processo de extração de níquel e cobalto em biorreator**

## **Process development for the extraction of nickel and cobalt in a bioreactor**

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

**Ellen Cristine Giese**  
Supervisora, Química, D.Sc.

### **Resumo**

Com o esgotamento contínuo de minérios de sulfeto de níquel de alto teor, faz-se necessário o desenvolvimento de novas tecnologias para a recuperação deste metal a partir dos minérios lateríticos de baixo teor. O uso de microrganismos capazes de solubilizar metais a partir de minérios de baixo teor através da geração biológica de ácidos *in situ* é uma alternativa interessante e que já vem sendo empregada no bioprocessamento de metais a partir de depósitos sulfetados e na recuperação de rejeitos metálicos. Neste sentido, este projeto procura combinar a biotecnologia à hidrometalurgia extrativa, no desenvolvimento de um processo de biolixiviação como uma rota alternativa de extração de Ni e Co a partir de minério de níquel laterítico. Assim, com o desenvolvimento do presente projeto espera-se avaliar os parâmetros envolvidos na biossolubilização de lateritas com o uso de micro-organismos heterotróficos, bem como analisar a produção biológica dos ácidos orgânicos, de forma a obter um processo viável de biolixiviação de minerais estratégicos com o uso de biorreatores.

**Palavras chave:** Biolixiviação; lateritas; microrganismos; fungos, ácidos orgânicos.

### **Abstract**

With the continuous depletion of high-grade nickel sulphide ores, it is necessary to develop new technologies for recovery of this metal from low-grade laterite ores. The use of microorganisms capable of solubilizing metals from low-grade ores through *in situ* biological acid generation is an interesting alternative that has already been employed in the bioprocessing of metals from sulphide deposits and in the recovery of metallic tailings. In this sense, this project seeks to combine biotechnology with extractive hydrometallurgy, in the development of a bioleaching process as an alternative route of Ni and Co extraction from lateritic nickel ore. Thus, this project is dedicated to improving the extraction of Ni and Co from laterites, seeking the best use of mineral resources through technology that maximizes the recovery of products and by-products, minimizing the generation of waste and energy consumption. The following project intends to evaluate the parameters in laterites biosolubilization with the use of heterotrophic microorganisms, as well analyze organic acids production, in order to obtain a viable bioleaching process with the use of bioreactors.

**Key words:** Bioleaching; laterites; microorganisms; fungi; organic acids.

## 1. Introdução

Tendo em vista, a crescente demanda por metais valiosos e minerais estratégicos a extração de metais a partir de depósitos de minérios de baixos teores (inferiores a 1%), bem como de resíduos sólidos derivados de atividades industriais e mineradoras, tem sido justificada uma vez que muitas reservas minerais estão se tornando progressivamente (GIESE, 2019a; SRICHANDAN et al., 2019). Nesse ínterim, com o avanço recente da indústria do aço e de eletroeletrônicos, a utilização de níquel e cobalto tem se destacado no mercado mundial, devido a maleabilidade e boa resistência à oxidação e à corrosão, intrínseca a esses metais (FONTE-BOA, 2018).

Apesar dos minerais sulfídicos apresentarem altos teores de níquel, seus depósitos representam apenas 20% de todas as reservas niquelíferas mundiais, sendo os 80% restantes constituídos por depósitos lateríticos (BEHERA & MULABA-BAFUBIANDI, 2015). Vale destacar que no território brasileiro há várias ocorrências de níquel e cobalto, sendo este último associado a depósitos de níquel e cobre (NASCIMENTO & SOARES, 2019). Contudo, a maior parte das reservas nacionais de níquel provém de minérios lateríticos e estas se concentram em sua maior parte no Estado de Goiás, seguido do Pará, Piauí, Bahia, Minas Gerais e São Paulo (SILVA, 2009; FONTE-BOA, 2018;).

No Brasil, somente no ano de 2018 foram beneficiados e comercializados 229 mil toneladas de níquel advindos dos Estados de Goiás e Pará (ANM, 2020), enquanto a produção de cobalto metálico foi paralisada no ano de 2016. Portanto, considerando-se a exaustão que assombra o futuro da mineração e a complexidade pertinente ao processamento de minerais lateríticos, é de suma importância o desenvolvimento de processos de extração que sejam economicamente viáveis e ambientalmente sustentáveis.

Deve-se notar que apesar da eficácia inerente aos processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos utilizados na extração, separação e recuperação de bens metálicos, tais operações estão atreladas a altos custos de produção, grande dispêndio de água e energia, bem como a geração de grandes volumes de resíduos tóxicos, tais como emissões de dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e rejeitos químicos (SANTOS et al., 2016). Além disso, o baixo teor de níquel associado aos minérios lateríticos, bem como sua mineralogia complexa, não justificam o uso de operações tradicionais em favor de sua extração. Nessa conjuntura, o processamento mineral a partir de uma abordagem biotecnológica surge como uma alternativa economicamente viável e biologicamente segura, frente aos métodos físico-químicos tradicionalmente empregados na Hidrometalurgia (BEHERA & MULABA-BAFUBIANDI, 2015; GIESE, 2019b; KUMAR & YAASHIKAA, 2020).

Os microrganismos são capazes de interagir com seu habitat influenciando diretamente a especiação de metais, de modo a regular sua toxicidade e sua mobilidade biogeoquímica (GADD, 2010). Assim, os processos biohidrometalúrgicos se baseiam na atividade metabólica dos seres diminutos e nas suas propriedades oxidativas e solubilizantes para a obtenção de metais solúveis e extraíveis em fase aquosa (ANJUM et al., 2009; GIESE; MAGALHÃES & EGLER, 2016; GIESE; XAVIER & LINS, 2018). Nos últimos anos, vários projetos visando a extração de cobre, cobalto e níquel de minérios de sulfeto de baixo teor vêm sendo descritas

(CANCHO et al., 2007; GENTINA & ACEVEDO, 2013, 2016; NGULUBE, 2016; CRUZ et al., 2017), no entanto, poucos projetos têm sido apresentados abordando a recuperação desses metais valiosos a partir de minérios lateríticos.

Nesse contexto, os fungos filamentosos e seus subprodutos vem se destacado como bons agentes biolixivantes na extração de metais a partir de minerais não-sulfetados, e isto se deve à facilidade de cultivo e boa adaptação a altas concentrações de metais (GADD, 2007). Desse modo, a extração de níquel e cobalto de minerais lateríticos geralmente é assistida por microrganismos heterotróficos, sob condições aeróbicas e na presença de uma fonte de carbono necessária ao crescimento e suprimento energético (SKULA; BEHERA & PRADHAN, 2014; BEHERA & MULABA-BAFUBIANDI, 2015). Ao utilizarem carbono orgânico como fonte de energia, os fungos produzem e excretam metabólitos orgânicos e inorgânicos que interagem com a matriz mineral possibilitando a solubilização de metais (MANAHAN, 2013; WATLING, 2016; BAHALOO-HOREH; MOUSAVI & BANIASADI, 2018).

À medida que os fungos produzem e excretam seus metabólitos, estes interagem com a matriz mineral de acordo com quatro mecanismos bioquímicos distintos: acidólise, complexólise, redoxólise e bioacumulação (BURGSTALLER & SCHINNER, 1993). Os dois primeiros mecanismos são os mais expressivos, e estes ocorrem principalmente pela ação de ácidos orgânicos. A acidólise e a complexólise ocorrem através de mecanismos síncronos de complexação metálica e ataque ácido, sendo estes provenientes da dissociação dos ácidos orgânicos em meio aquoso (AMIRI et al., 2012; SUKLA; BEHERA & PRADHAN, 2014, BAHALOO-HOREH; MOUSAVI & BANIASADI, 2018).

Na acidólise, os ácidos carboxílicos lixiviam os metais a partir da reação dos prótons ( $H^+$ ) com átomos de oxigênio que recobrem a superfície mineral, enquanto na complexólise a porção carboxílica deprotonada ( $RCOO^-$ ) atua como agente quelante na formação de compostos de coordenação estáveis (BAHALOO-HOREH; MOUSAVI & BANIASADI, 2018). Ambos ocorrem principalmente pela excreção dos seguintes ácidos orgânicos: acético, cítrico, fumárico, glucônico oxálico, láctico, málico, succínico e tartárico (GADD, 1999; ANJUM et al., 2010; CHAERUN et al., 2017; FARAJI et al., 2018). Na Tabela 1 estão representadas as reações entre os principais ácidos orgânicos e íons metálicos.

Tabela 1. Reação entre os ácidos orgânicos e os íons metálicos ( $M^{n+}$ ).

Ácido orgânico	Reação
Cítrico	$C_6H_8O_7 \rightarrow C_6H_7O_7^- + H^+$
	$n[C_6H_7O_7^-] + M^{n+} \rightarrow M[C_6H_7O_7]_n$
Glucônico	$C_6H_{12}O_7 \rightarrow C_6H_{11}O_7^- + H^+$
	$n[C_6H_{11}O_7^-] + M^{n+} \rightarrow M[C_6H_{11}O_7]_n$
Oxálico	$C_2H_2O_4 \rightarrow C_2HO_4^- + H^+$
	$n[C_2HO_4^-] + M^{n+} \rightarrow M[C_2HO_4]_n$
Málico	$C_4H_6O_5 \rightarrow C_4H_5O_5^- + H^+$
	$n[C_4H_5O_5^-] + M^{n+} \rightarrow M[C_4H_5O_5]_n$

Fungos filamentosos, como os gêneros *Aspergillus* sp. e *Penicillium* sp. têm sido amplamente estudados devido sua eficácia em produzir e excretar ácidos orgânicos e agentes quelantes que interagem com a superfície mineral (BAHALOO-HOREH; MOUSAVI & BANIASADI, 2018). Assim, diversos estudos têm sido realizados a fim de analisar o tipo e a concentração de ácidos orgânicos que são secretados por fungos na presença de metais (DENG, et al., 2013; XIA et al., 2018; NASAB et al., 2020). Chaerun et al. (2017), ao analisarem a biolixiviação indireta de minérios de níquel lateríticos usando ácidos orgânicos produzidos por *Aspergillus niger*, detectaram maiores produções de ácido succínico, seguido por ácido oxálico e acético. Todavia, Faraji et al. (2018) ao analisarem a biolixiviação fúngica de placas de circuito impresso residuais, concluíram com o auxílio da análise de cromatografia líquida de alta eficiência, que os ácidos cítrico, oxálico, málico e glucônico foram os ácidos orgânicos mais abundantes produzidos por *Aspergillus niger* em experimentos de 21 dias.

Diante da informação supracitada, constata-se que a análise qualitativa e quantitativa dos ácidos orgânicos secretados por fungos na presença de metais é de suma importância para o delineamento tecnológico dos processos de biolixiviação. Portanto, é essencial pesquisas que investiguem a eficácia dos diferentes agentes lixiviantes excretados por fungos filamentos na presença de metais.

## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo Geral**

Avaliar o potencial de microrganismos heterotróficos na biossolubilização de lateritas visando a determinação de parâmetros necessários para o desenvolvimento de um processo bio-hidrometalúrgico em escala semi-piloto para a bioextração de níquel e cobalto.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Determinar os aspectos fisiológicos e bioquímicos dos processos de biolixiviação;
- Ajustar parâmetros físico-químicos e nutricionais necessários ao crescimento e desenvolvimento microbiano;
- Analisar qualitativamente e quantitativamente a produção biológica de ácidos orgânicos através da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE);
- Analisar quantitativamente as espécies metálicas em solução por Espectrometria de Absorção Atômica.

## **3. Material e Métodos**

### **3.1 Minério**

Este projeto utilizará um minério de níquel laterítico proveniente de um depósito brasileiro situado no Estado de Goiás. Após etapas de britagem, moagem e homogeneização, serão feitas a classificação granulométrica e a caracterização química da amostra.

### 3.2 Manutenção dos Microrganismos

O presente projeto irá utilizar o fungo filamentososo *Penicillium simplicissimum* em seus ensaios de biolixiviação. Seis cepas foram gentilmente cedidas pelo Instituto Federal de Geociências e Recursos Naturais, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, Alemanha.

As mesmas foram reativadas e cultivadas em placas de Petri contendo meio de cultivo Agar Batata Dextrose [infusão de batata (200 g/L), glicose (20 g/L) e ágar (17g/L)], conforme Figura 1 e incubadas por 5 dias à 28°C. Posteriormente as placas foram armazenadas em câmara fria a aproximadamente 4°C.

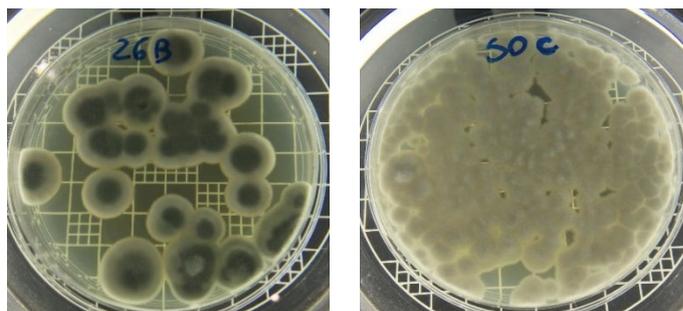


Figura 1. Cepas de *Penicillium simplicissimum*

### 3.3 Ensaios de biolixiviação

Os ensaios de biolixiviação serão conduzidos preliminarmente em bancada, utilizando-se frascos de Erlenmeyer na presença de solução ácida contendo nutrientes para o crescimento microbiano. A relação minério/solução, concentração de nutrientes e o tempo de cada ensaio serão variáveis a serem estudadas. Os experimentos em batelada serão avaliados estatisticamente e os parâmetros físico-químicos e nutricionais pertinentes a cada grupo de ensaio serão avaliados e otimizados utilizando-se delineamento estatístico.

Serão aferidos a produção de ácidos orgânicos produzidos através de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). E a determinação da concentração final dos valores metálicos em solução será realizada utilizando espectrometria de absorção atômica (AA).

A partir dos ensaios em bancada, um modelo de processo bio-hidrometalúrgico adequado para a extração de Ni e Co será avaliado em escala semi-piloto em colunas.

### 3.4 Desenvolvimento e validação de metodologia cromatográfica

A fim de analisar qualitativamente e quantitativamente os ácidos orgânicos produzidos biologicamente *in situ*, pelo fungo *Penicillium simplicissimum*, estão sendo desenvolvidos e validados métodos analíticos de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Serão avaliados os seguintes ácidos orgânicos: Acético, cítrico, glucônico, fumárico, ascórbico, oxálico, málico, succínico e tartárico.

A determinação dos ácidos orgânicos será realizada com o uso de Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE) –modelo Agilent 1260 Infinity II. E a separação dos analitos será realizada utilizando-se uma coluna de fase reversa -C18.

#### 4. Conclusão

Com o desenvolvimento do presente projeto espera-se avaliar os parâmetros envolvidos na biossolubilização de lateritas com o uso de microrganismos heterotróficos para a obtenção de um bioprocesso viável de biolixiviação de níquel e cobalto. Portanto, a análise qualitativa e quantitativa dos agentes lixiviantes produzidos pelos microrganismos fúngicos é primordial ao aperfeiçoamento da extração de níquel e cobalto de lateritas, bem como a recuperação dos produtos e subprodutos minerais.

#### 5. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida; ao CETEM pela oportunidade; à D.Sc. Ellen Giese pela supervisão e constante auxílio na realização do trabalho; aos amigos de trabalhos sempre solícitos.

#### 6. Referências Bibliográficas

ACEVEDO, F.; GENTINA, J. C. Application of bioleaching to copper mining in Chile. **Electronic Journal of Biotechnology**. v. 13, n. 3. Disponível em: <<http://www.ejbiotechnology.info/index.php/ejbiotechnology/article/view/v16n3-12>>. Acesso em: Jan. 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). **Anuário mineral brasileiro: Principais Substâncias Metálicas**. Brasília: ANM, 2020. p.35. Ano Base 2018. Disponível em: < [https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/AMB2019\\_anobase2018\\_FINAL.pdf](https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/AMB2019_anobase2018_FINAL.pdf)>. Acesso em: 16 out. 2020.

AMIRI, F.; MOUSAVIC, S. M.; YAGHMAEIA, S.; BARATI, M. Bioleaching kinetics of a spent refinery catalyst using *Aspergillus niger* at optimal conditions. **Biochemical Engineering Journal**. v. 67, p. 208-217, 2012.

ANJUM, F. et al. Bioleaching of copper, cobalt and zinc from black shale by *Penicillium notatum*. **African Journal of Biotechnology**. v. 8 n.19, p. 5038-5045, 2009.

ANJUM, F.; BHATTI, H. N.; ASGHER, M.; SHAHID, M. Leaching of metal ions from black shale by organic acids produced by *Aspergillus niger*. **Applied Clay Science**. v. 47, n. 3-4, p. 356-361, 2010.

BAHALOO-HOREH, N.; MOUSAVI, S.M.; BANIASAD, M. Use of adapted metal tolerant *Aspergillus niger* to enhance bioleaching efficiency of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries. **Journal of Cleaner Production**. v. 197, p. 1546-1557, 2018.

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

BURGSTALLER, W.; SCHINNER, F. Leaching of metals with fungi. **J Biotechnol**. v. 27, p.91-116, 1993.

CANCHO, L.; BLÁZQUEZ, M. L.; BALLESTER, A.; GONZÁLEZ, F.; MUÑOZ, J. A. Bioleaching of a chalcopyrite concentrate with moderate thermophilic microorganisms in a continuous reactor system. **Hydrometallurgy**. v. 87, n. 3-4, p. 100-111, 2007.

CHAERUN, S. K.; SULISTYO, R. S.; MINWAL, W. P.; MUBAROK, M. Z. Indirect bioleaching of low-grade nickel limonite and saprolite ores using fungal metabolic organic acids generated by *Aspergillus niger*. **Hydrometallurgy**, v. 174, p. 29-37, 2017.

CRUZ, F. L. S.; MARTINS, F. L.; CARVALHO, F. C.; ALVARENGA, V.; LEÃO, V. A. Biolixiviação de sulfetos secundários de cobre por *Acidithiobacillus ferrooxidans*. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 14, n. 3, p. 257-263, 2017.

DENG, X. et al. Bioleaching mechanism of heavy metals in the mixture of contaminated soil and slag by using indigenous *Penicillium chrysogenum* strain F1. **Journal of Hazardous Materials**. v. 248-249, p. 107– 114, 2013.

FARAJI, F.; GOLMOHAMMADZADEH, R.; RASHCHI, F.; ALIMARDANI, N. Fungal bioleaching of WPCBs using *Aspergillus niger*: Observation, optimization and kinetics. **Journal of Environmental Management**. v. 217, p. 775-787, 2018.

FONTE-BOA, T. M. R. Níquel e cobalto. In: SOARES A.C.P. (Eds). **Projeto Recursos Minerais de Minas Gerais On Line**. 2017. Disponível em: < <http://recursomineralmg.codemge.com.br/wp-content/uploads/2018/10/NiquelCobalto.pdf>>. Acesso em: jun. 2020.

GADD, G. M. Fungal Production of Citric and Oxalic Acid: Importance in Metal Speciation, Physiology and Biogeochemical Processes. **Advances in Microbial Physiology**. v. 41, p. 47-92, 1999.

\_\_\_\_\_. Geomycology: biogeochemical transformations of rocks, minerals, metals and radionuclides by fungi, bioweathering and bioremediation. **Mycological Research**. v. 111, n. 1, p. 3-49, 2007.

\_\_\_\_\_. Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation. **Microbiology**. v. 156, n. 3, p. 609-643, 2010.

GENTINA, J. C.; ACEVEDO, F. Copper Bioleaching in Chile. **Minerals**. v. 6, n. 23, 2016.

GIESE, E. C.; MAGALHÃES, D. P.; EGLER, S. G. Biossorção de Elementos de Terras-Raras. **Série Tecnologia Ambiental**. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTIC), 2016, p. 75.

GIESE, E. C.; XAVIER, L. H. S. M. LINS, F. A. F. Biomineração Urbana: O futuro da reciclagem de resíduos eletroeletrônicos. **Revista Brasil Mineral**, n. 385, p. 36-39, 2018.

GIESE, E. C. Inovações tecnológicas na biomineração de minérios lateríticos de níquel e cobalto. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 16, n. 4, p. 558-566, 2019a.

\_\_\_\_\_. A biohidrometalurgia e os minerais críticos. **Série Estudos e Documentos (99)**. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTIC), 2019b, p. 29.

KUMAR, P. S.; YAASHIKAA, P.R. Recent trends and challenges in bioleaching Technologies. In: RATHINAM, K. N.; SANI, R. K. (Eds). **Biovalorisation of Wastes to Renewable Chemicals and Biofuels**. Elsevier, p. 373-388, 2020.

MANAHAN, S. E. **Química ambiental**. 9.ed. Porto Alegre: Bookman, 2013. 912 p.

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

NASAB, M. H. et al. Indirect bioleaching of Co and Ni from iron rich laterite ore, using metabolic carboxylic acids generated by *P. putida*, *P. koreensis*, *P. bilaji* and *A. niger*. **Hydrometallurgy**, v. 193, p. 1-15, 2020.

NGULUBE. R. Application of Biohydrometallurgy to Copper Mining in Zambia: Prospects and Opportunities. **International Journal of Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 1, n. 4, p. 19-25, 2016.

SANTOS, R. L.; NASCIMENTO, M.; RIZZO, A. C.; CUNHA, C. D. Metalurgia Extrativa. In: MELFI, A. J. et al. **Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios**. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 2016, p. 420.

SILVA, C. S. Níquel. In: Desempenho do Setor Mineral Goiás e Distrito Federal. Goiânia: Departamento Nacional de Produção Mineral. 6º Distrito/GO, 2009, p. 258-273. Disponível em: < [https://sistemas.anm.gov.br/publicacao/mostra\\_imagem.asp?idbancoarquivoarquivo=3984](https://sistemas.anm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?idbancoarquivoarquivo=3984)>. Acesso em: jun. 2020.

SUKLA, L. B.; BEHERA, S. K.; PRADHAN, K. Microbial Recovery of Nickel from Lateritic (Oxidic) Nickel Ore: A Review. In: PARMAR, N.; SINGH, A. (Eds). **Geomicrobiology and Biogeochemistry**, p.137-151, 2014.

SRICHANDAN, H.; MOHAPATRAB, R. K.; PARHIB, P. K.; MISHRA, S. Bioleaching approach for extraction of metal values from secondary solid wastes: A critical review. **Hydrometallurgy**, v.189, p.105-122, 2019.

WATLING, H. Microbiological Advances in Biohydrometallurgy. **Minerals**, v.6, n. 2, p.49, 2016.

XIA, M. Bioleaching of low-grade waste printed circuit boards by mixed fungal culture and its community structure analysis. **Resources, Conservation & Recycling**, v.36, p.267-275, 2018.

# **Planejamento da caracterização de materiais de referência de agrominerais: rochas basálticas e diabásicas**

## **Planning for characterization of agromineral reference materials: basalt and diabase rocks**

**Carla de Matos Ribeiro**

Bolsista PCI, Química, M.Sc.

**Maria Alice Cabral de Goes**

Supervisora, Eng. Metalúrgica, D. Sc.

### **Resumo**

A abordagem do CETEM para a caracterização de materiais de referência de rochas basálticas e diabásicas consiste na realização de medições usando dois ou mais procedimentos de medição, de exatidão demonstrável, realizados por uma rede de laboratórios competentes. O planejamento envolve a identificação das propriedades de interesse, obtenção de informação sobre métodos analíticos, obtenção de informação sobre a disponibilidade no mercado de MRC de basalto e diabásio, e a identificação de laboratórios, nacionais e internacionais, com competência na análise de rochas. As informações obtidas irão subsidiar a coordenação do programa interlaboratorial de medição, no que se refere a: i) seleção de laboratórios que evidenciem conformidade com a ISO/IEC 17025; ii) estímulo da participação dos laboratórios com a realização de análises das propriedades de interesse por diferentes métodos válidos; iii) previsão do número de grupos de resultados método/laboratório para cada propriedade de interesse; e iv) inclusão de amostras controle e/ou MRC para demonstração de calibração suficiente de todos fatores de "input" relevantes e de rastreabilidade dos resultados das medições.

**Palavras chave:** material de referência, remineralizadores, basalto, diabásio.

### **Abstract**

CETEM's approach for characterization of basalt and diabase rock reference materials includes carrying out measurements using two or more measurement procedures of demonstrable accuracy, performed by a network of competent laboratories. Planning involves identifying the properties of interest, obtaining information on analytical methods, obtaining information on the availability of basalt and diabase MRC in the market, and identifying national and international laboratories with expertise in rock analysis. The information obtained will subsidize the coordination of the interlaboratory measurement program, with regard to: i) selection of laboratories that demonstrate compliance with ISO/IEC 17025; ii) stimulating the participation of laboratories with the analysis of properties of interest by different valid methods; iii) forecasting the number of groups of method / laboratory results for each property of interest; and iv) inclusion of control and / or MRC samples to demonstrate sufficient calibration of all relevant input factors and traceability of the measurement results.

**Key words:** reference materials, remineralizers, basalt, diabase.

## 1. Introdução

Agrominerais são recursos minerais utilizados na fabricação de fertilizantes, considerados estratégicos para o país. Os solos brasileiros precisam de nutrientes para manter a produtividade do setor agrícola, e a geodiversidade nacional permite aproveitar diversas rochas como fontes alternativas e condicionadores de solo para alcançar padrões de fertilidade compatíveis com as necessidades regionais, promovendo mecanismos sustentáveis de desenvolvimento econômico e ambiental (CETEM, 2015).

Os remineralizadores de solos foram incluídos como uma categoria de insumo agrícola no Brasil, segundo a Lei Nº 12.890, de 10 de dezembro de 2013. O termo remineralizador foi definido como “material de origem mineral que tenha sofrido apenas redução e classificação de tamanho por processos mecânicos e que altere os índices de fertilidade do solo por meio da adição de macro e micronutrientes para as plantas, bem como promova a melhoria das propriedades físicas ou físico-químicas ou da atividade biológica do solo” (BRASIL, 2013). Os remineralizadores devem apresentar especificações e garantias mínimas em relação à especificação de natureza física, à soma de bases (CaO, MgO, K<sub>2</sub>O), ao teor de óxido de potássio, aos teores do macronutriente fósforo e micronutrientes, aos teores de SiO<sub>2</sub> livre e elementos potencialmente tóxicos presentes no produto (BRASIL, 2016a).

O registro do remineralizador no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) é uma forma de garantir o controle do produto e fornecer mais segurança e confiança ao consumidor. Para aquisição do registro, um dos itens essenciais é o controle do processo produtivo, incluindo metodologias eficientes, validadas ou normalizadas. Para fins de controle de qualidade dos estabelecimentos registrados no MAPA, o prestador de serviço de análise laboratorial deve ser pessoa jurídica possuidora de estrutura física e equipamentos adequados e pessoal habilitado e capacitado, para realizar análises físicas, químicas e ou biológicas, confiáveis e rastreáveis (BRASIL, 2016b).

Material de referência certificado (MRC) é um material suficientemente homogêneo e estável, caracterizado por uma abordagem metrologicamente válida, para uma ou mais propriedades de interesse especificadas, acompanhado por um certificado que fornece os valores dessas propriedades, incertezas associadas e declarações de rastreabilidade metrológica (International Organization for Standardization, 2015). Os MRC desempenham um papel importante na garantia de resultados analíticos de alta qualidade uma vez que podem ser utilizados na calibração de um sistema de medição, avaliação de um procedimento de medição, atribuição de valores a outros materiais e controle de qualidade. Os MRC também podem ser usados em comparações interlaboratoriais para validação de métodos analíticos e avaliação de proficiência de laboratórios (Goes et al., 2019).

O Centro de Tecnologia Mineral – CETEM é acreditado como produtor de material de referência certificado de minérios e minerais, em conformidade com a norma ISO 17034 (International Organization for Standardization, 2016), pela American Association for Laboratory Accreditation - A2LA, tendo mantido sua acreditação desde

junho de 2011 (CETEM, 2020a). A produção de material de referência certificado de rochas basálticas e diabásicas, fornecidas pelo Grupo Siqueira, é um dos projetos do Subprograma II – Agrominerais, do Programa Minerais Estratégicos do Plano Diretor do CETEM 2017-2022 (CETEM, 2020b).

No desenvolvimento de um material de referência, a etapa de caracterização tem por objetivo atribuir valores às propriedades de interesse. A abordagem adotada pelo CETEM para a caracterização de materiais de referência de minérios e minerais consiste na realização de medições usando dois ou mais procedimentos de medição, de exatidão demonstrável, realizados por uma rede de laboratórios competentes. Os laboratórios são selecionados com base em sua competência demonstrada para a propriedade / matriz em questão. As formas apropriadas de demonstração de competência incluem: i) resultados de testes de proficiência anteriores; ii) resultados em materiais de referência certificados independentes distribuídos como materiais de controle de qualidade junto com os materiais de referência candidatos; iii) participação anterior em outras campanhas de certificação de materiais de referência para a mesma propriedade; iv) avaliação de terceiros da conformidade com a ISO/IEC 17025 (International Organization for Standardization, 2017) ou outras normas relevantes para a determinação da propriedade em questão. Na ausência de uma avaliação independente, informações adicionais sobre a extensão dos sistemas de qualidade e experiência do laboratório também são consideradas. Em estudos de caracterização envolvendo vários laboratórios, a rastreabilidade dos resultados das medições é verificada por materiais de controle de qualidade ou materiais de referência certificados. A concordância dos resultados em materiais de controle de qualidade medidos junto com o material de referência candidato é usada como demonstração de calibração suficiente de todos os fatores de entrada relevantes da ISO/IEC 17025 para o ensaio (CETEM, 2020).

## **2. Objetivos**

Objetivo Geral:

Planejar o estudo de caracterização de materiais de referência de rochas basálticas e diabásicas, em desenvolvimento no CETEM.

Objetivos Específicos:

- Identificar as propriedades de interesse.
- Obter informações sobre os métodos adequados para a realização de análises das propriedades de interesse.
- Obter informações sobre materiais de referência certificados de rochas basálticas e diabásicas disponíveis no mercado.
- Identificar laboratórios nacionais e internacionais, governamentais e privados, que realizam análises minerais de rochas basálticas e diabásicas.

### 3. Material e Métodos

As propriedades de interesse foram identificadas tendo como base: i) as especificações da Instrução Normativa Nº 5 do MAPA, em relação aos teores de óxidos e elementos presentes em um remineralizador; ii) os resultados de análises químicas preliminares das amostras de basalto e diabásio, fornecidas pelo Grupo Siqueira; e iii) os valores certificados dos constituintes, expressos em certificados de materiais de referência de rochas basálticas e diabásicas, disponibilizados nos *websites* de produtores de materiais de referência certificados de amostras minerais.

As informações sobre os métodos adequados para análise das propriedades de interesse foram obtidas na literatura, nos certificados de materiais de referência de rochas basálticas e diabásicas disponíveis no mercado, nos catálogos de serviços de análises minerais e geoquímicas de laboratórios comerciais, nacionais e internacionais, e escopos de acreditação, em conformidade com a ISO/IEC 17025, de laboratórios de análises minerais.

O relatório do Projeto “Rede de Ensaio e Análises Minerais” (CETEM, 2018) foi utilizado como fonte de informação sobre os laboratórios nacionais, governamentais e privados, que realizam ensaios e análises minerais. Para a identificação de laboratórios de análises minerais, com capacitação técnica, de gestão e infraestrutura para análises de rochas, foram avaliados os escopos de acreditação ISO/IEC 17025, disponíveis nos *websites* dos organismos de acreditação de vários países.

### 4. Resultados e Discussão

As propriedades de interesse inicialmente selecionadas são aquelas especificadas na Instrução Normativa Nº 5 do MAPA: teores de CaO, MgO e K<sub>2</sub>O (bases), P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (macronutriente), B, Cl, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Si e Zn (micronutrientes), As, Cd, Hg e Pb (elementos potencialmente tóxicos). Entretanto, outros constituintes poderão ser incluídos na caracterização uma vez que técnicas analíticas como INAA, EDXRF, WDXRF, ICP-AES e ICP-MS são capazes de determinar vários elementos simultaneamente, sendo amplamente utilizadas pelos laboratórios de análises minerais.

Os métodos utilizados para a análise dos elementos químicos que compõem os minerais formadores de rochas, em sua maioria, consistem em uma etapa de pré-tratamento da amostra, seguida de uma etapa de determinação para uma faixa de trabalho específica. A digestão com dois ácidos / água régia (HNO<sub>3</sub>:HCl) é a mais fraca das digestões, podendo ser usada no caso de elementos formadores de hidretos. A digestão multiácidos (HNO<sub>3</sub>:HCl:HClO<sub>4</sub>:HF) é um procedimento bastante eficaz para um grande número de espécies minerais e adequada para uma ampla gama de elementos. No entanto, minerais refratários apresentam solubilidade limitada uma vez que durante a digestão, alguns elementos podem precipitar ou volatilizar. A fusão com LiBO<sub>2</sub> / Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> é um procedimento de alta temperatura que dissolve os minerais formadores de rochas, minerais traços e minerais refratários. A fusão com Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, fluxo de natureza básica, fortemente oxidante, é realizada em temperatura menor, o que evita a volatilização de elementos formadores de hidretos. A Tabela 1 mostra exemplos de métodos analíticos para diferentes tipos de constituintes.

Tabela 1. Métodos analíticos para caracterização de rochas.

Constituintes	Métodos analíticos
Óxidos dos elementos principais: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaO, CaO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, MgO, MnO, Na <sub>2</sub> O, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , SiO <sub>2</sub> , SrO, TiO <sub>2</sub>	Fusão borato lítio / XRF Fusão seguida de dissolução ácida / ICP-AES, ICP-MS Digestão 4 ácidos / ICP-AES, ICP-MS, GRV, TIT, FES, IDMS, UV- Vis, FAAS INAA
Elementos traços: Ba, Ce, Cr, Cs, Dy, Er, Eu, Ga, Ge, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Nb, Nd, Pr, Rb, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zr	Fusão seguida de dissolução ácida / ICP-AES, ICP-MS Digestão 4 ácidos / ICP-MS, ICP-AES INAA, SSMS
Elementos traços voláteis: As, B, Bi, Hg, In, Re, Sb, Se, Te, Tl	Fusão borato lítio seguida de dissolução ácida / ICP-MS, SPh Fusão peróxido de sódio seguida de dissolução ácida / ICP-MS Digestão água régia / ICP-MS, ICP-AES, FAAS, GFAAS, HGAAS Digestão 4 ácidos / ICP-AES, ICP-MS, GFAAS, CVAAS, FAAS Laser ablation / ICP-MS INAA, AC arc AES
Metais básicos: Ag, Cd, Co, Cu, Li, Mo, Ni, Pb, Sc, Zn	Fusão borato lítio / XRF Fusão borato lítio seguida de dissolução ácida / ICP-MS Digestão 4-ácidos / ICP-AES, ICP-MS, IDMS, FAAS Digestão água régia / ICP-MS Laser ablation / ICP-MS INAA, DC-arc AES

Os produtores e respectivos MRC de rochas basálticas e diabásicas, disponíveis no mercado, são mostrados na Tabela 2. Os certificados da maioria dos MRC expressam valores certificados para CaO, MgO, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn e Pb. Para os teores de As, Cd, B, Cl, Se e Si são expressos valores informativos. Não foram informados valores para os teores de Hg e SiO<sub>2</sub> livre.

Tabela 2. Materiais de referência certificados disponíveis no mercado.

Produtor	Rocha basáltica	Rocha diabásica
Central Geological Laboratory - CGL	CGL 007 e CGL 014	
Geological Survey of Japan - GSJ	JB-2a e JB-3a	
Natural Resources Canada - NRC		TDB-1
National Institute of Standards and Technology - NIST	SRM 688	
Ore Research & Exploration Pty Ltd - OREAS	OREAS 24c e 26b	
United States Geological Survey - USGS	BCR-2, BIR-1 e BHVO-2	W-2

Foram identificados 26 laboratórios nacionais, com escopo em análises de rochas. Entretanto, dentre eles, apenas seis possuem ensaios químicos acreditados em conformidade com a ABNT NBR ISO/IEC 17025. Por outro lado, foram identificados 25 laboratórios de análises minerais e geoquímicas, no exterior, com escopo em rochas, acreditados ISO/IEC 17025.

## 5. Conclusão

O planejamento da caracterização de materiais de referência é uma ação de mitigação do risco da ausência da demonstração da calibração apropriada de todo e qualquer equipamento utilizado na caracterização, envolvendo vários laboratórios, e conseqüente rastreabilidade dos resultados das medições. As informações obtidas irão subsidiar a coordenação do programa interlaboratorial de medição, no que se refere a: i) seleção de laboratórios que evidenciem conformidade com a ISO/IEC 17025; ii) estímulo da participação dos laboratórios com a realização de análises das propriedades de interesse por diferentes métodos válidos; iii) previsão do número de grupos de resultados método/laboratório para cada propriedade de interesse; iv) inclusão de amostras controle e/ou MRC para demonstração de calibração suficiente de todos fatores de "input" relevantes e de rastreabilidade dos resultados das medições.

## 6. Agradecimentos

Sou grata à equipe do Programa Material de Referência Certificado do CETEM, pelo apoio ao desenvolvimento deste projeto. Ao suporte financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao CETEM, pela bolsa concedida através do Programa de Capacitação Institucional (PCI).

## 7. Referências Bibliográficas

BRASIL. Lei 12890 de dezembro de 2013. Altera a Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, para incluir os remineralizadores como uma categoria de insumo destinado à agricultura, e dá outras providências. Brasília, 2013. Disponível em: < [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2011-2014/2013/lei/l12890.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2013/lei/l12890.htm) > Acesso em: out. 2020.

\_\_\_\_\_. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa Nº 5, de 10 de março de 2016. Brasília, 2016a. Disponível em: < <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-5-de-10-3-16-remineralizadores-e-substratos-para-plantas.pdf> >. Acesso em: out. 2020.

\_\_\_\_\_. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa Nº 6, 10 de março de 2016. Brasília, 2016b. Disponível em: < [https://www.in.gov.br/materia/-/asset\\_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/21393222/do1-2016-03-14-instrucao-normativa-n-6-de-10-de-marco-de-2016-21393092](https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/21393222/do1-2016-03-14-instrucao-normativa-n-6-de-10-de-marco-de-2016-21393092) >. Acesso em: out. 2020.

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL. CETEM. **Agrominerais**. Rio de Janeiro: CETEM, 2015. Disponível em: < <https://www.cetem.gov.br/acoese-programas/projetos-estruturantes/item/1333-agrominerais> > Acesso em: 16 abr. 2020.

\_\_\_\_\_. Relatório de Cumprimento de Objeto do Termo de Execução Descentralização No. 17/2016. **Projeto “Rede de Ensaios e Análises Minerai**s” RT 0013-00-18. Processo SEI 01200.001405/2016-47. Rio de Janeiro: CETEM, 2018.

\_\_\_\_\_. **Programa Material de Referência Certificado. Procedimento Específico PE 01 rev. 17.** Produção de Material de Referência. Rio de Janeiro: CETEM, 2020.

\_\_\_\_\_. **Programa Material de Referência Certificado.** Rio de Janeiro. CETEM, 2020a. Disponível em <<https://www.cetem.gov.br/mrc>> Acesso em: out 2020.

\_\_\_\_\_. **Plano Diretor da Unidade – PDU 2017 – 2022.** Rio de Janeiro. CETEM, 2020b. Disponível em: <<https://www.cetem.gov.br/images/gestao/pdu-2017-2022-maio-2020-14maio-consolidado.pdf>> Acesso em: out 2020.

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

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO. **ISO GUIDE 30:2015** Reference materials – Selected terms and definitions. Geneva, 2015.

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

\_\_\_\_\_. **ISO/IEC 17025:2017.** General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. Geneva, 2016.

# **Efeito do uso combinado de misturas de eteraminas na flotação do quartzo proveniente de um minério de ferro**

## **The effect of an amine-diamine mixed collectors on quartz flotation from an iron ore**

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

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

### **Resumo**

No processamento de minério de ferro, a flotação catiônica de quartzo tem sido empregada com sucesso para partículas abaixo de 150  $\mu\text{m}$ . O amido é empregado para deprimir seletivamente a hematita e uma mistura de coletores catiônicos é adotada como agente coletor de quartzo. Os coletores mais utilizados na flotação catiônica de minérios de baixo teor pertencem ao grupo das eteraminas. O objetivo deste trabalho é avaliar o uso combinado de duas eteraminas (etermonoamina e eterdiamina) em diferentes proporções e seus efeitos na recuperação de sílica na espuma de flotação. Foram adotadas técnicas analíticas por microscopia de força atômica para se obter características microtopográficas da superfície de quartzo, na presença e na ausência destes dois tipos de coletores. O uso combinado destes coletores na proporção 25:75 proporcionou os melhores resultados de recuperação e seletividade (recuperação de sílica na espuma = 95,4% e teor de sílica no concentrado de minério de ferro = 5,1%). As imagens obtidas mostraram estruturas distintas de eteraminas adsorvidas na superfície do quartzo, com a presença de aglomerados. O emprego da mistura de aminas intensifica a formação de aglomerados na superfície do quartzo.

**Palavras chave:** Flotação, minério de ferro, eteramina, microscopia de força atômica.

### **Abstract**

In the iron ore mineral processing, cationic quartz flotation has been used successfully for particles below 150  $\mu\text{m}$ . Starch is used to selectively depress hematite and a mixture of cationic collectors is adopted as the quartz collector. The collectors most used in the cationic flotation of low-grade ores belong to the group of etheramines. The objective of this paper is to evaluate the combined use of two etheramines (ethermonoamine and etherdiamine) in different proportions and their effects on the silica recovery in the flotation froth. Analytical techniques by atomic force microscopy were adopted to obtain microtopographic characteristics of the quartz surface, in the presence and absence of these two types of collectors. The combined use of these collectors in the proportion 25:75 provided the best results of recovery and selectivity (silica recovery in froth = 95.4% and silica content in the iron ore concentrate = 5.1%). The images showed unique structures of etheramines adsorbed on the quartz surface, with the presence of agglomerates. The combined use of etheramines increase the formation of these agglomerates

**Key words:** Flotation, iron ore, etheramine, atomic force microscopy.

## 1. Introdução

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 (LIMA et al. 2013). Os coletores mais utilizados na flotação catiônica de minérios de ferro de baixo teor pertencem ao grupo das eteraminas. No entanto, as diaminas também são adotadas no processo sempre que baixos níveis de sílica no concentrado são necessários. A mistura de diaminas e monoaminas é uma prática usual em usinas de beneficiamento quando são necessários baixos teores de sílica no concentrado. A proporção de diamina é maior quando concentrados com especificações para redução direta estão sendo produzidos (PAPINI et al. 2001, ARAÚJO et al. 2005a).

Nakhaei e Irannajad (2017) descrevem que as aminas são coletores catiônicos que assumem carga positiva em solução aquosa, permitindo sua interação com a superfície do quartzo, carregada negativamente, em meio alcalino. As eteraminas são resultantes das alquilaminas primárias modificadas com a inserção do grupo polar O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> entre o radical hidrocarboneto R e o grupo polar NH<sub>2</sub>, resultando na N-alkiloxipropilamina (R-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>). A inserção do grupo éter melhora a solubilidade deste reagente, promovendo a adsorção do coletor nas interfaces sólido-líquido e líquido-gás, aumentando a elasticidade do filme líquido ao redor da bolha e reduzindo a coalescência das bolhas de gás (ARAÚJO et al. 2005a, FILIPPOV et al. 2010).

Araújo et al. (2005b) descrevem dois mecanismos de adsorção na superfície do quartzo: a teoria de adsorção iônica ou formação de hemi-micelas e a teoria de formação de complexos ionomoleculares. O primeiro foi desenvolvido por Gaudin e Fuerstenau e considera que a adsorção ocorre inicialmente por interação eletrostática entre as espécies iônicas e a superfície do mineral. Com o aumento da concentração do reagente, as cadeias de hidrocarbonetos do coletor são associadas lateralmente por forças de Van der Waals, resultando na formação de hemi-micelas. A segunda teoria diz respeito à co-adsorção das espécies iônicas e moleculares do coletor na superfície do mineral. Essas espécies estão associadas em solução, a partir de interações entre suas cadeias hidrocarbônicas, formando complexos ionomoleculares que se adsorvem na superfície do mineral.

Este estudo apresenta uma avaliação do uso combinado de duas eteraminas na flotação catiônica e sua influência na recuperação de sílica na espuma. Técnicas analíticas por microscopia de força atômica (AFM) foram utilizadas para aprofundar as informações sobre as características microtopográficas da superfície de quartzo na presença destes dois tipos de coletores.

## 2. Objetivos

Avaliar o uso combinado de duas eteraminas (etermonoamina e eterdiamina) em diferentes proporções, sob a mesma dosagem, e seus efeitos na recuperação de sílica na espuma de flotação. Foram adotadas técnicas analíticas por microscopia de força atômica para se obter características microtopográficas da superfície de quartzo, na presença e na ausência destes dois tipos de eteraminas.

### 3. Material e Métodos

#### 3.1. Minerais e reagentes

Foi utilizada uma amostra de minério de ferro proveniente do Quadrilátero Ferrífero – MG composta por hematita, magnetita, goethita, quartzo e caulinita. Análise de liberação, caracterização química e mineralógica foram realizadas para a amostra de cabeça e por faixas de tamanho. A amostra foi moída até  $P_{80}$  de 106  $\mu\text{m}$ , seguido de deslamagem, em dois estágios, via hidrociclone, em que o underflow do primeiro estágio alimentou o segundo estágio. O underflow do segundo estágio foi usado como alimentação para testes de flotação, realizados em diferentes proporções de eteramina. Nos ensaios de flotação foram utilizados amido de mandioca gelatinizado com solução de hidróxido de sódio a uma concentração de 50% p/v como agente depressor de hematita e uma mistura de etermonoamina e eterdiamina, adicionadas simultaneamente durante o condicionamento, como coletor de quartzo. Soluções de NaOH 1M e HCl 1M foram utilizadas como reguladores de pH.

#### 3.2. Flotação

Os ensaios foram realizados em célula Denver, modelo D12, com controle de vazão de ar. O teor de sólidos na polpa durante o condicionamento foi de 70%. Sendo adicionada solução depressora por um período de 5 minutos, seguido de mais 2 minutos para adição do coletor. Os testes de flotação foram realizados em pH 10,5 e duraram até a exaustão da espuma. O efeito da mistura de eteraminas foi avaliado pela variação de sua proporção adicionada durante os ensaios (Tabela 1). A dosagem do coletor adotada foi de 200 g/t e a solução depressora foi de 1000 g/t.

Tabela 1. Proporção de etermonoamina e eterdiamina adotada nos ensaios de flotação.

Coletor	% Proporção				
	0	25	50	75	100
Etermonoamina	0	25	50	75	100
Eterdiamina	100	75	50	25	0

#### 3.3. Microscopia de Força Atômica

As seções de quartzo (101) foram cortadas, embutidas em resina epóxi, lixadas e, em seguida, polidas com suspensão de diamante (3 e 1  $\mu\text{m}$ ). Logo após, as superfícies foram limpas em etanol utilizando-se um ultrassom e, depois, essas amostras foram suavemente secas com gás nitrogênio. Para os estudos de adsorção, um condicionamento das seções polidas de quartzo foi realizado utilizando-se etermonoamina (200 ppm), eterdiamina (200 ppm) e uma mistura de etermonoamina (50 ppm) e eterdiamina (150 ppm). O condicionamento foi realizado por um período de 5 min, em pH = 10,5. Após esse período, o excesso das respectivas soluções foi retirado e as amostras foram suavemente secas com gás nitrogênio. As seções polidas foram caracterizadas a partir da aplicação da técnica de microscopia de força atômica (AFM) para obtenção das imagens de topografia. Essas análises foram realizadas no microscópio Dimension Edge da Bruker. Imagens de 2  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  foram obtidas em ar, antes e após o condicionamento, no modo contato intermitente e as pontas utilizadas foram da Bruker (modelo RFESP). As imagens foram analisadas por meio do programa NanoScope Analysis 1.8.

#### 4. Resultados e Discussão

A amostra analisada apresenta composição mineralógica de 31,2% de hematita, 17,1% de magnetita, 5,5% de goethita, 43,1% e quartzo e 3,2% de caulinita. A figura 1 apresenta o espectro de liberação do quartzo em relação aos minerais de ferro, caulinita e anfibólio. Constatou-se que a maioria das partículas de quartzo está liberada para todas as faixas granulométricas analisadas. Na faixa granulométrica compreendida em (-106+75 µm) somente 3% das partículas apresentam até 10% de quartzo, ao passo que, 60% das partículas nesta mesma faixa de tamanho são compostas 100% deste mineral.

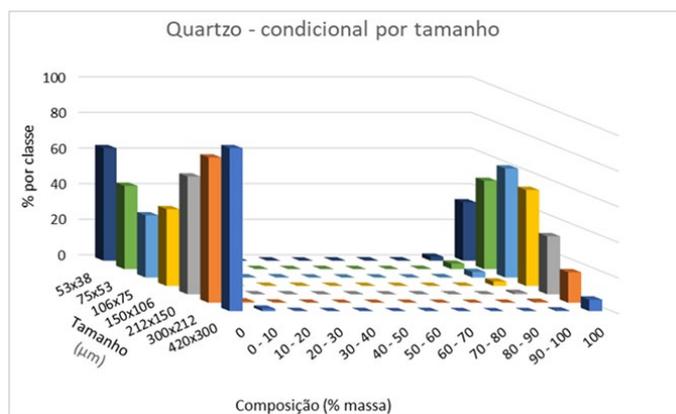


Figura 1. Espectro de liberação por tamanho do quartzo em relação aos minerais de ferro, caulinita e anfibólio.

Resultados experimentais mostram que o uso isolado de eterdiamina não proporcionou uma recuperação eficiente da sílica, apresentando elevado teor de SiO<sub>2</sub> (34,2%) misturada ao concentrado. A etermonoamina isoladamente aumentou a seletividade bem como a recuperação (86,2% de sílica na espuma de flotação). O uso combinado da etermonoamina e eterdiamina, na proporção 25:75 respectivamente, promoveu um incremento na recuperação da sílica na espuma para 95,4% e ainda com aumento na seletividade, apresentando 4,6% de recuperação de sílica no concentrado, com um teor de 5,1% (Tabela 2, Figura 2a).

Tabela 2. Recuperação em massa e metalúrgica dos ensaios de flotação de avaliação do uso combinado das eteraminas. Concentração total de amina = 200 g/t.

Coletor	Fluxo	% Rec Massa	% Rec Met Fe	% Rec Met SiO <sub>2</sub>	Teor		
					Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0% etermonoamina 100% eterdiamina	Alimentação	100.0	100.0	100.0	39.1	42.2	0.5
	Concentrado	84.6	96.9	68.6	44.8	34.2	0.6
	Rejeito	15.4	3.1	31.4	8.0	86.0	0.4
25% etermonoamina 75% eterdiamina	Alimentação	100.1	100.0	100.0	34.5	49.5	0.6
	Concentrado	45.2	83.9	4.6	64.0	5.1	0.5
	Rejeito	54.8	16.1	95.4	10.1	86.2	0.7
50% etermonoamina 50% eterdiamina	Alimentação	100.0	100.0	100.0	39.7	41.2	0.5
	Concentrado	56.9	89.3	11.5	62.3	8.3	0.5
	Rejeito	43.1	10.7	88.5	9.9	84.6	0.5
75% etermonoamina 25% eterdiamina	Alimentação	100.0	100.0	100.0	39.6	42.3	0.6
	Concentrado	59.0	90.0	18.1	60.4	13.0	0.5
	Rejeito	41.0	10.0	81.9	9.6	84.4	0.7
100% etermonoamina 0% eterdiamina	Alimentação	100.0	100.0	100.0	39.7	42.6	0.5
	Concentrado	54.9	86.6	13.8	62.6	10.7	0.4
	Rejeito	45.1	13.4	86.2	11.8	81.4	0.7

A Figura 2b apresenta a recuperação da sílica na espuma e o Índice de Seletividade, no qual o uso isolado dos coletores etermonoamina e eterdiamina apresentou os menores valores para o IS, 3,8 e 6,4, respectivamente. O uso combinado dos coletores na proporção 25:75 apresentou o maior valor para IS, com a maior recuperação de sílica na espuma (95,4%). Tais resultados corroboram que o uso combinado dos coletores proporciona melhor seletividade no processo.

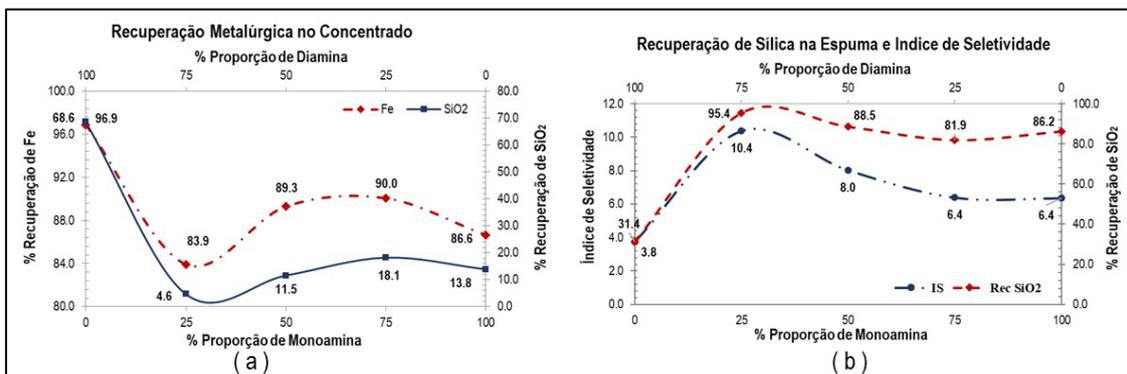


Figura 2a e 2b. (a) Recuperação metalúrgica de Fe e SiO<sub>2</sub> no concentrado e (b) Índice de seletividade e recuperação metalúrgica de sílica no rejeito dos ensaios de flotação para avaliar o efeito do uso combinado das eteraminas.

O mecanismo de adsorção na superfície mineral é influenciado pela interação de algumas forças, como ligação covalente, atração eletrostática (interações da dupla camada elétrica), ligação de hidrogênio ou interações não polares entre as espécies adsorvidas, interação associativa lateral (teoria da formação de hemi-micelas), solvatação e dessolvatação. A adsorção total é geralmente o resultado cumulativo de algumas ou todas essas forças (GODDARD e SOMASUNDARAN 1976, ZHANG e SOMASUNDARAN 2006). A figura 3 ilustra a interação das moléculas de eteraminas em contato com a superfície do quartzo. Há uma repulsão eletrostática entre os grupos éter da etermonoamina e eterdiamina quando estão atuando isoladamente na superfície mineral. Porém, com uso combinado de ambas, ocorre uma interação entre o grupo amônio da eterdiamina e o grupo éter da etermonoamina, possibilitando formação de ligação de hidrogênio e proporcionando uma redução na repulsão eletrostática entre as moléculas.

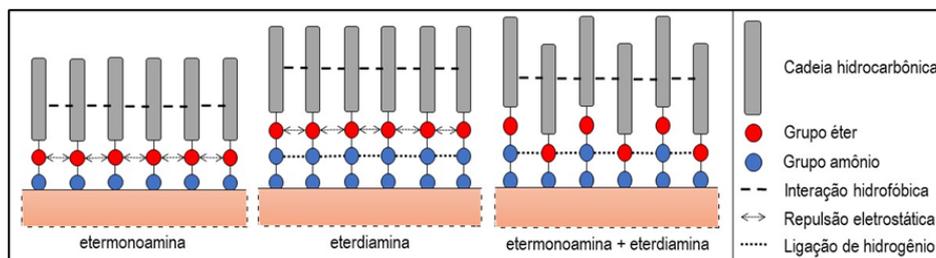


Figura 3. Desenho ilustrativo da interação entre o grupo amônio da eterdiamina com grupo éter da etermonoamina (Laboratório de Modelagem Molecular).

A Microscopia de Força Atômica (AFM) é uma extraordinária ferramenta que pode ser utilizada para obter imagens superficiais de materiais em diferentes condições (fase aérea e líquida), permitindo observar alterações morfológicas, que podem ocorrer na superfície de um mineral, decorrentes de um determinado tratamento (RALSTON et al., 2005, PETRUS et al., 2011). Neste trabalho, esta técnica (AFM) foi utilizada para avaliar a superfície das partículas de quartzo e a interação entre esta e a etermonoamina e a eterdiamina, isoladas, como também na proporção 25:75 (etermonoamina:eterdiamina). A Figura 4 apresenta imagens da topografia ( $2 \times 2 \mu\text{m}$ ) do monocristal de quartzo (101) e suas respectivas superfícies após o condicionamento realizado com as soluções de etermonoamina e eterdiamina, isoladas, na concentração de 200 ppm e com a mistura de ambas na proporção 50 ppm de etermonoamina e 150 ppm de eterdiamina.

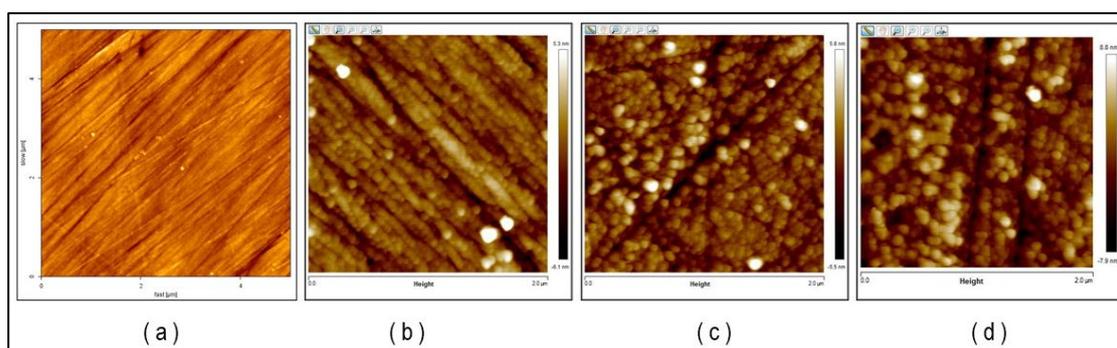


Figura 4. Imagens de topografia realizadas por AFM das (a) superfícies de quartzo (101), (b) quartzo condicionado com etermonoamina, (c) quartzo condicionado com eterdiamina e, (d) quartzo condicionado com etermonoamina e eterdiamina.

De acordo com a Figura 4, as imagens de topografia do monocristal de quartzo, após o condicionamento realizado com 200 ppm de solução de etermonoamina, mostram que este coletor adsorveu na superfície do quartzo e a adsorção ocorreu de maneira homogênea, com uma estrutura mais organizada e com a presença de pequenos aglomerados. Quando a superfície foi condicionada com 200 ppm da solução de eterdiamina, ocorreu a formação de ilhas, isto demonstra que o coletor foi adsorvido sobre o quartzo formando precipitados. A formação desses precipitados desempenha um papel importante, conferindo hidrofobicidade à superfície do quartzo. O uso combinado da mistura das eteraminas intensifica a formação desses aglomerados na superfície do quartzo quando comparados com os condicionamentos realizados com estes coletores isoladamente. Um confronto com os resultados de flotação obtidos sobre o efeito dessas misturas permite depreender que ocorre um aumento da recuperação de sílica na espuma, indicando que essas partículas aumentam sua flotabilidade, quando condicionadas com as eteraminas para uma proporção 25:75.

## 5. Conclusão

O uso combinado da mistura de etermonoamina e eterdiamina na proporção 25:75 proporcionou os melhores resultados de recuperação e seletividade (recuperação de sílica na espuma = 95,4% e teor de sílica no concentrado de minério de ferro = 5,1%). O uso isolado de eterdiamina resulta em menor recuperação de sílica na espuma (31,4%). Por outro lado, o uso isolado de etermonoamina resulta em aumento da recuperação de

silica na espuma em 86,2% e no teor de sílica no concentrado de minério de ferro em 10,7%. O uso combinado destes coletores foi confirmado pelas imagens obtidas através do AFM, que mostraram estruturas únicas de eteraminas adsorvida na superfície do quartzo, na presença de vários aglomerados bem visíveis na imagem.

## 6. Agradecimentos

Ao MCTI/CNPQ pela concessão da bolsa de pesquisa, as pesquisadoras Marisa Monte e Marta Duarte, ao grupo de pesquisa do Laboratório de Modelagem Molecular e, ao CETEM por toda a infraestrutura para o desenvolvimento desta pesquisa.

## 7. Referências Bibliográficas

ARAÚJO, A.C.; VIANA, P.R.M.; A.E.C. Peres. Reagents in iron ores flotation. *Minerals Engineering*, vol. 18, p. 219–224, 2005a.

ARAÚJO, A.C.; OLIVEIRA, J. F.; SILVA, R.R.R. Espumantes na flotação catiônica reversa de minério de ferro. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais*, vol 1, n. 3, p. 13-16, 2005b.

FILIPPOV, L.O., FILIPPOVA, I. V., SEVEROV, V. V. The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: The role of Fe-bearing silicates. *Minerals Engineering*, vol. 23, p. 91–984, 2010.

GODDARD, E. D.; SOMASUNDARAN, P. Adsorption of Surfactants on Mineral Solids. *Croatica Chemica ACTA. CCAACAA*, vol 48, n. 4, p. 451-461, 1976.

LIMA, N.P.; VALADÃO, G.E.S.; PERES, A.E.C. Effect of amine and starch dosages on the reverse cationic flotation of an iron ore. *Minerals Engineering*, vol. 45, p. 180–184, 2013.

NAKHEI, F.; IRANNAJAD, M. Reagents types in flotation of iron oxide minerals: A review, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2017.

PAPINI, R.M.; BRANDÃO, P.R.G.; PERES, A.E.C. Cationic flotation of iron ores: amine characterization and performance. *Mineals & Metallurgical Processing*, vol. 18, p.5-9, n.01, 2001.

PETRUS, HTBM; HIRAJIMA, T; SASAKI, K; OKAMOTO, H. Effect of pH and diethyl dithiophosphate (DTP) treatment on chalcopyrite and tennantite surfaces observed using atomic force microscopy (AFM). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2011; 389; 266-273.

RALSTON, J; LARSON, I; RUTLAND, MW; FEILER, AA; KLEIJIN, MK. Atomic force microscopy and direct surface force measurements. *Pure and Applied Chemistry* 2005; 77; 2149-70.

ZHANG, R., SOMASUNDARAN, P. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science* 123-126, p. 213-229, 2006.

# **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**

Um dos problemas ecológicos mais graves atualmente está associado à atividade extrativa mineral devido à poluição ambiental produzida no decorrer do tempo após a deposição de rejeitos de processamento de minério e rochas residuais. Uma nova abordagem visa à utilização de métodos baseados na química verde, com uma visão biotecnológica, para aplicações na remediação, recuperação ou redução da toxicidade destes ambientes. Alguns mecanismos promissores de imobilização envolvem o uso de microrganismos, ou de seus metabólitos através da bioadsorção, sendo ligados a peptídeos, proteínas, polissacarídeos e outras biomoléculas. *Paenibacillus polymyxa* tem recebido grande atenção para produção de Substâncias Poliméricas Extracelulares (EPS) por possuir várias características que são adequadas às necessidades industriais. O presente trabalho visa avaliar a produção EPS por uma estirpe de *P. polymyxa* a partir de diferentes fontes de carbono (frutose, galactose, glicose, glicerol e sacarose) e avaliar a construção da isoterma de adsorção de níquel. Em todos os casos ocorreram a produção de EPS, sendo a maior produção de 48 g/L utilizando a sacarose como fonte de carbono. O maior crescimento celular foi com o uso de frutose e galactose obtendo-se 1,39 e 1,24 g/L, respectivamente. A Isoterma de adsorção de níquel apresentou valores de  $q_{máx}$  de 316 mg/g e constante b de 0,00054. A partir de todas as fontes de carbono foi possível produzir EPS demonstrando assim a versatilidade do *P. polymyxa*. Os valores de  $q_{máx}$  estão acima dos citados na literatura indicando alto potencial para utilização da EPS na bioadsorção.

**Palavras chave:** *Paenibacillus polymyxa*; Isoterma de níquel; Biobeneficiamento; Substâncias Poliméricas Extracelulares (EPS).

### **Abstract**

One of the most serious ecological problems currently is associated with mineral extraction activity due to environmental pollution produced in the course of time after the deposition of processing rejects from ore and waste rock. A new approach aims at using methods based on green chemistry, with a biotechnological view, for applications in remediation, recovery or reduction of toxicity of these environments. Some promising mechanisms of immobilization involve the use of microorganisms, or their metabolites through biosorption, being linked to peptides, proteins, polysaccharides and other biomolecules. *Paenibacillus polymyxa* has received great attention

for the production of Extracellular Polymeric Substances (EPS) because it has several characteristics that are suitable for industrial needs. The present work aims to evaluate the EPS production by a *P. polymyxa* strain from different carbon sources (fructose, galactose, glucose, glycerol and sucrose) and to evaluate the construction of the nickel adsorption isotherm. In all cases EPS production occurred, being the highest production of 48 g/L using sucrose as carbon source. The highest cell growth was with the use of fructose and galactose obtaining 1.39 and 1.24 g/L, respectively. The nickel adsorption isotherm presented values of  $q_{max}$  of 316 mg/g and constant  $b$  of 0.00054. From all carbon sources it was possible to produce EPS thus demonstrating the versatility of *P. polymyxa*. The  $q_{max}$  values are above those quoted in the literature indicating a high potential for using EPS in biosorption.

**Key words:** *Paenibacillus polymyxa*; Nickel isotherm; Bio-beneficiation; Extracellular Polymeric Substances (EPS)

## 1. Introdução

A indústria extrativa mineral tem um papel estratégico no desenvolvimento econômico de todos os países, ao mesmo tempo se apresenta como uma grande ameaça ao meio ambiente. De fato, a atividade mineradora gera um dos maiores fluxos de resíduos sendo responsável por cerca de 20% dos resíduos totais no mundo. Em particular, um dos problemas ecológicos mais graves está associado à poluição ambiental produzida no decorrer do tempo após a deposição dos rejeitos de processamento de minério e rochas residuais. Para superar esses problemas, as indústrias de mineração têm feito enormes esforços para reduzir esses efeitos negativos através da racionalização de etapas de processamento (químicas e físicas) de minério e seus resíduos. A nova abordagem utiliza métodos baseados na química verde, com uma visão biotecnológica, oferecendo aplicações na remediação, recuperação ou redução/remoção da toxicidade. Alguns mecanismos promissores de imobilização dos metais envolvem a biossorção e a ligação dos componentes da solução com peptídeos, proteínas, polissacarídeos e outras biomoléculas (RAO et al., 2010).

As EPS (Substâncias Poliméricas Extracelulares), também denominadas exopolissacarídeos, produzidas por microrganismos são significativamente influenciadas por diferentes fatores, tais como temperatura, pH, composição do meio, concentração de oxigênio, concentração de sal e/ou metais pesados. A síntese ocorre especialmente sob estresse celular, relacionado à concentração de nutrientes, em especial, excesso de fonte de carbono e limitação de nitrogênio, potássio ou fosfato. Sob condições limitantes de crescimento, a fonte de carbono é levada para a síntese de polissacarídeos. Contudo, isto é importante pra definir a faixa apropriada da quantidade de substrato, pois dentro de certas condições a síntese de EPS pode ser impedida. Com a presença de nitrogênio em grande quantidade, o crescimento celular é favorecido, frequentemente diminuindo a produção de EPS. Em contraste, a disponibilidade de nitrogênio estimula a produção de levana por *Bacillus subtilis* e *Paenibacillus sp.* 2H2, pois a enzima requerida para a produção de polímeros é sintetizada concomitantemente ao crescimento celular (RÜTERING, 2020; LING; WANG, 2015).

A bactéria *Paenibacillus polymyxa* vem se apresentando como eficaz no beneficiamento mineral onde várias estirpes e seus metabólitos extracelulares (EPS) estão associadas à ação sobre a superfície da calcita, hematita, corindo, caulinita e quartzo. Esses minerais interagem mais com os microrganismos, quando há crescimento no meio com produção de EPS, além disso, em alguns casos são usados biorreagentes com potencial para aplicação em algumas técnicas como na flotação. Além da curdlana, outras substâncias produzidas por *P. polymyxa* são descritas na literatura, principalmente o 2,3-butanediol e acetoina. Das EPS produzidas, há uma grande variedade relatada atualmente, onde há a descrição de inúmeras contendo levana, com grande concentração de frutose, bem como há diversas EPS contendo heteropolissacarídeos, que incluem glicose, galactose, manose, raminose, xilose, sorbose, fucose, frutose, entre outras (RÜTERING, 2020).

Seguindo as diretrizes do Ministério de Minas e Energia, no atual programa de mineração e desenvolvimento de 28 de setembro de 2020 (portaria MME nº 354), que busca o desenvolvimento tecnológico e a aplicação nas cadeias produtivas de metais e minerais para inovação tecnológica, há o interesse estratégico, que incentiva a obtenção de nióbio, níquel, cobalto, enxofre, grafite, lítio, silício, tântalo, terras raras, titânio, tungstênio, urânio, vanádio e Zinco. Neste contexto o presente trabalho, objetivou explorar a versatilidade da estirpe bacteriana de *Paenibacillus polymyxa* utilizando diversas fontes de carbono, identificando em qual há maior potencial de produção das biomoléculas. A partir da maior produção de EPS foi construída a isoterma de adsorção níquel. Com os resultados pretende-se expandir a pesquisa para novos metais de interesse.

## **2. Objetivos**

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar o potencial da estirpe de *Paenibacillus polymyxa* na produção de EPS utilizando diversas fontes de carbono e em seguida avaliar a capacidade de adsorção de níquel pela EPS obtida em maior concentração.

### **2.1. Objetivos específicos**

(i) Investigar o potencial de produção de EPS e o crescimento celular utilizando frutose, galactose, glicose, glicerol e sacarose, bem como realizar o monitoramento do pH. (ii) Construir as isotermas de adsorção de níquel da EPS produzida em maior concentração utilizando o modelo de Langmuir.

## **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* foi conservada em microtubos Eppendorf contendo solução 20% glicerol em água destilada e estocada a -22°C. Sua ativação foi feita em 100 mL de meio contendo extrato de levedura (5 g/L); sacarose (100 g/L), peptona de carne (5 g/L), fosfato de potássio dibásico (3 g/L), fosfato monobásico (1 g/L) e Sulfato de magnésio heptahidratado (1,025 g/L), em frascos Erlenmeyers de 500 mL, pH 7,00, sob

agitação de 150 rpm, durante 48 horas. Em seguida foi realizada a propagação, adicionando volume de 10% (v/v) em 100 mL do mesmo meio de cultivo, ou seja, em meio de produção, durante 24 horas, 30°C e 150 rpm, com a finalidade de obtenção do inóculo.

### 3.1.2. Produção de EPS, quantificação e separação da fração celular

Foi realizada a produção de EPS em frascos Erlenmeyers de 100 mL com diferentes fontes de carbono (na concentração de 100 g/L) a saber: frutose, galactose, glicose, glicerol, sacarose, esse último, além de usar na concentração de 100 g/L foi utilizado na concentração de 300 g/L. Adicionalmente, o meio de produção continha extrato de levedura (5 g/L), peptona de carne (5 g/L), fosfato de potássio dibásico (3 g/L), fosfato de potássio monobásico (1 g/L) e Sulfato de magnésio heptahidratado (1,025 g/L), com volume final de 50 mL, pH 7,00, incubado sob agitação, durante 24 horas (Liu et al., 2009). Ao final de cada processo o cultivo foi mantido em banho Maria a 70°C por 15 min para liberar o EPS da superfície celular, e em seguida realizou-se a centrifugação a 4.000 rpm para a remoção da fração celular. Após essa etapa 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. Ao final deste período, foi separado o precipitado e incubado a 60°C até atingir peso constante. À fração celular foi adicionada água destilada (10 mL), em seguida levada ao vortex e por fim centrifugada a 4000 rpm. Por fim, foi conduzida a filtração em membrana de 0,22 µm e posteriormente foi colocada em estufa a 100°C até peso constante.

## 3.2. Isoterma de níquel

Com o intuito de avaliar a capacidade de sorção de níquel pela EPS, foi realizada a construção da isoterma de sorção segundo o modelo de Langmuir. Utilizou-se 50 mL de solução de cloreto de níquel nos Erlenmeyers em diferentes concentrações, a saber, 1, 10, 50, 100, 150 e 200 mg/L, partindo de uma solução concentrada de 400 mg/L. A concentração utilizada da EPS foi de 1,0 g/L. Os frascos foram colocados sob agitação de 150 rpm em agitador rotatório, a 30°C, durante 24 horas. Em seguida foram realizadas duas filtrações sucessivas por pressão positiva, em membranas de 0,45 µ e 100 kDa, respectivamente. O meio foi acidulado com ácido nítrico e enviado para quantificação por espectrometria de absorção atômica. Por fim, foi utilizado o *software* Statistica 13 e o dados foram ajustados de acordo com a equação de modelo de Langmuir,  $q = b \cdot C_f \cdot q_{\text{máx}} / (1 + b \cdot C_f)$ , onde foram estimadas a constante  $b$  e o valor de  $q_{\text{máx}}$ .

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Produção de EPS

A biossíntese de exopolissacarídeos é um processo que envolve muitas etapas, onde se inicia com uma síntese intracelular de açúcares precursores de nucleotídeos, que servem como doadores ativos para posterior construção da EPS. Dependendo do mecanismo usado, as unidades de repetição de oligossacarídeos ou toda a cadeia dos polímeros são montadas a partir dos precursores pela ação de uma ou mais glicosiltransferases.

Seguindo as montagens das unidades de monossacarídeos, a EPS é secretada para o espaço extracelular. Em contraste com a enorme diversidade estrutural dos polissacarídeos, o número de mecanismos moleculares subjacentes à biossíntese de EPS é limitado. Atualmente quatro diferentes caminhos são descritos pelos quais os biopolímeros são estruturados, sendo três desses mecanismos descritos são intracelulares (Wzx/Wzy-rota dependente, ABC-rota dependente do transportador e síntese-rota dependente) e um é catalisado de forma extracelular mediado por uma enzima (síntese extracelular catalisada por sacarases). As levanas que estão presentes na EPS produzida neste trabalho utilizando a sacarose como fonte de carbono (SOUZA et al., aceito para publicação, 2020) são conhecidas por serem produzidas por essa última rota. A síntese destas EPS ocorre por ação de sacarases que são secretadas ou ligadas à parede da célula. Ao contrário das vias intracelulares, as sacarases não exigem precursores de nucleotídeos. Estas enzimas aceitam di ou trissacarídeos como sacarose, como substrato, e transferem diretamente uma das porções do açúcar para uma cadeia crescente de polímeros pelo uso da energia obtida a partir da ligação glicosídica clivada (RÜTERING, 2020; SHUKLA et al., 2019).

Em geral a fonte de carbono é o nutriente mais crítico e a fonte de energia para o crescimento celular, e diferentes fontes de carbono podem ter diferentes efeitos de repressão catabólica sobre o metabolismo. Para selecionar a adequada fonte de carbono para crescimento e produção de EPS, vários substratos foram testados na concentração de 100 g/L. Como apresentado na Tabela 1 a fonte de carbono mais adequada para a produção da EPS foi a sacarose, cujo resultado está de acordo com outros estudos (LIU et al, 2009; SHUKLA et al., 2019; Grinev et al., 2020), bem como com resultados obtidos neste projeto (Jornada PCI VII e VIII). Os melhores valores de crescimento dos microrganismos foram obtidos na presença de frutose e galactose. Há uma relação linear entre a produção de EPS e o crescimento, porém essa relação não é sempre a mesma para o microrganismo, podendo ser influenciada pela fonte de carbono. No presente trabalho, com a modificação da fonte de carbono para sacarose houve um menor crescimento e devido ao estresse sofrido foi produzida uma maior concentração de EPS (SHUKLA et al., 2019). O que tem sido reportado é que *Paenibacillus polymyxa* tem alta atividade de levanasacarase induzida pela presença de sacarose, no qual são responsáveis pelas altas produções de EPS durante o crescimento celular (RÜTERING, 2020; GRINEV et al., 2020). O pH é um parâmetro crucial para o processo fermentativo, onde muitos microrganismos requerem pH neutro. Adicionalmente ao valor de pH inicial neutro de um meio de cultivo, a mudança do valor durante o ensaio pode afetar a membrana celular, a morfologia e estrutura da célula, a absorção de vários nutrientes e a biossíntese das EPS. Normalmente o pH ótimo para a produção de EPS por *Paenibacillus polymyxa* deve ser mantido próximo da neutralidade (LIU et al, 2009; SHUKLA et al., 2019), conforme no presente trabalho.

Tabela 1. Efeitos da fonte de carbono sobre o pH, a produção de biomassa e a produção de EPS por *Paenibacillus polymyxa*.

Fonte de Carbono	pH final	Peso seco (g/L)	Concentração de EPS obtida (g/L)
Frutose (100 g/L)	5,80 ± 0,19	1,39 ± 0,056	7,78 ± 0,39
Galactose (100 g/L)	6,10 ± 0,03	1,24 ± 0,012	9,25 ± 1,03
Glicose (100 g/L)	6,15 ± 0,09	0,742 ± 0,039	9,21 ± 0,37
Glicerol (100 g/L)	5,92 ± 0,01	0,841 ± 0,028	1,96 ± 0,68
Sacarose (100 g/L)	6,12 ± 0,02	0,366 ± 0,164	37,28 ± 1,03
Sacarose (300 g/L)	6,07 ± 0,03	0,155 ± 0,004	48,25 ± 1,35

#### 4.2. Isoterma de adsorção de níquel

Os polissacarídeos do tipo levana têm atraído cada vez mais atenção devido as suas promissoras propriedades físico-químicas, seus efeitos fisiológicos, de biodegradabilidade e biocompatibilidade. Esses polímeros podem ter diversos usos (como antivirais, antitumorais, anti-inflamatório, na agricultura, biomineração, dentre outras aplicações) e vem ganhando destaque principalmente para a redução da biotoxicidade de diversos metais pesados. Desta forma, os polímeros de levana são potencialmente efetivos e acessíveis como biossorventes para remoção de metais (GRINEV et al., 2020; DAVE, SODHA & TIPRE, 2018), bem como na biomineração (SUKLA, PATTANAIK & PRADHAN, 2019). A Figura 1 apresenta os valores da concentração do equilíbrio ( $C_f$ ) e da relação massa adsorvida (mg)/g da EPS ( $q$ ), necessários para construção da isoterma de adsorção de níquel com intuito de estimar os valores de  $q_{\text{máx}}$  e a constante  $b$ , que são usados para comparação de seu potencial de aplicação em relação à literatura.

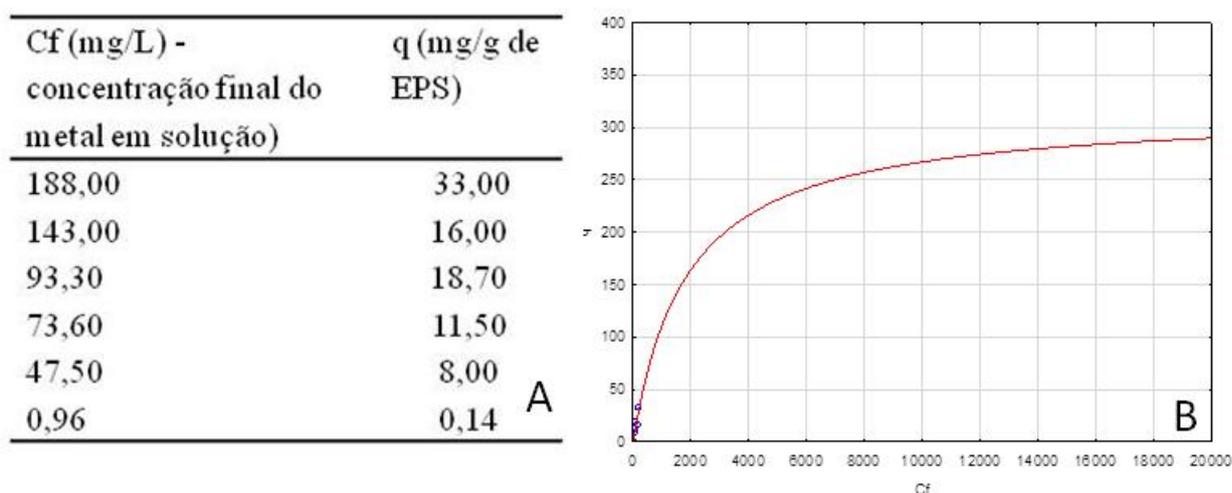


Figura 1. (A) Quadro dos valores de Concentração do equilíbrio ( $C_f$ ) x massa adsorvida (mg)/g de EPS ( $q$ ). (B) Isoterma de níquel para experimentos conduzido utilizando concentração de EPS 1 g/L.

A avaliação da adsorção de níquel pela EPS foi construída baseada no modelo de Langmuir, cujo  $q_{\text{máx}}$  é a capacidade máxima de adsorção e a constante  $b$  indica a interação adsorvato/adsorvente, ou seja, a afinidade do bioadsorvente pelo metal. Os valores estimados pelo modelo foram  $b = 0,00054$  e  $q_{\text{máx}} = 316,6$  mg/g de EPS, sendo  $R^2 = 0,91$  (valor esse aceito para processos biológicos) indicando que o modelo como adequado. Comparando a valores da literatura (KARAKAGH et al., 2012; MORILLO et al., 2008) o valor de  $q_{\text{máx}}$  foi superior e os valor de  $b$  foi menor. Com os resultados obtidos, a EPS indicou potencial para o uso na bioadsorção, sendo o valor de  $q_{\text{máx}}$  obtido para níquel próximo aos melhores citados pela literatura especializada. Desta forma, a pesquisa é suportada para realizar isotermas de adsorção de outros elementos químicos de interesse.

## 5. Conclusão

A produção de EPS por *Paenibacillus polymyxa* foi obtida a partir de todas as fontes de carbono testadas, demonstrando assim a grande versatilidade desse microrganismo. A maior produção foi encontrada usando a sacarose (em torno de 48 g/L). O fato desta rota utilizar as levanasacarases indica ser a produção extracelular, o que facilita a recuperação das EPS, trazendo vantagem econômica ao processo. O modelo de Langmuir foi adequado para esta isoterma de adsorção de níquel, obtendo  $q_{\text{máx}}$  de 316 mg/g de EPS, sendo melhor do que os apresentados pela literatura. Portanto, a EPS apresenta potencial para aplicação da bioadsorção de níquel e ainda pode ser avaliado para outros elementos químicos de interesse do CETEM.

## 6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro da pesquisa. Ao Instituto de Macromoléculas Heloisa Mano por iniciar a parceria para o desenvolvimento deste projeto através do professor Fernando Gomes. A COAMI através técnica Kátia que realizou as análises de adsorção atômica.

## 7. Referências Bibliográficas

DAVE, S. R.; SODHA, A. B.; TIPRE, D. R. Microbial technology for metal recovery from e-waste printed circuit boards. *Journal of Bacteriology & Mycology: Open Access*, v. 6, p. 241 – 247, 2018.

GRINEV, V. S.; TREGUBOVA, K. V.; ANIS'KOV, A. A.; SIGIDA, E. N.; SHIROV, A. A.; FEDONENKO, Y. P.; YERGORENKOVA, I. V. Isolation, structure, and potential biotechnological applications of the exopolysaccharide from *Paenibacillus polymyxa* 92. *Carbohydrate Polymers*, v. 232, 2020.

RAO, K. H.; VILINSKA, A.; CHERNYSHOVA, I. V. Minerals bioprocessing: R & D needs in mineral biobeneficiation. *Hydrometallurgy*, v. 104, p. 465-470, 2010.

KARAKAGH, R. M. Biosorption of Cd and Ni by inactivated bacteria isolated from agricultural soil treated with sewage sludge. *Ecohydrology & Hydrobiology*, v.12, p. 91–198, 2012. LIANG, T.; WANG, S. Recent advances in exopolysaccharides from *Paenibacillus spp.*: Production, Isolation, structure, and Bioactivities. *Marine drugs*, v.13, p.1847-1863, 2015.

LIU, J.; LUO, J.; YE, H.; SUN, Y.; LU, Z.; ZENG, X. Production, characterization and antioxidant activities in vitro of exopolysaccharides from endophytic bacterium *Paenibacillus polymyxa* EJS-3, v. 78, p. 275-281, 2009.

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.

RÜTERING, M. P. Exopolysaccharides by *Paenibacilli*: from Genetic Strain Engineering to Industrial Application. Dissertation. 2020.

SHUKLA, A. MEHTA, K.; PARMAR, J., PANDYA, J.; SARAF, M. Depicting the exemplary knowledge of microbial exopolysaccharides in a nutshell. European Polymer Journal, v. 119, p. 298-310, 2019.

SUKLA, L. B.; PATTANAİK, A.; PRADHAN, D. Bio-beneficiation possibility of low-grade bauxite. 2019.

# **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, Engenharia de Minas, M. Sc.

### **Resumo**

Apresentam-se os resultados experimentais da produção de cinco novos traços de concreto celular espumoso com 50% do peso de sólidos constituído de resíduos finos da produção de rochas ornamentais. (mármore e granitos) com base em resultados de cinco produzidos anteriormente. As características de dois concretos, com resíduos diferentes, resultaram próximas às buscadas, mas os dez concretos produzidos são aceitáveis no que tange à resistência, capilaridade, absorção de água e retração, podendo ainda se melhorar a resistência a compressão. No entanto para uma mesma formulação obtiveram-se concretos diferentes, com amplo intervalo massas específicas o que corrobora a sensibilidade do produto final ao processo de produção. Também obtiveram-se, para uma única mistura, corpos de prova de densidades heterogêneas, o que indica possibilidade de segregação na pasta e que deve ser melhor investigado.

**Palavras chave:** concreto celular espumoso, resíduos, rochas ornamentais.

### **Abstract**

This paper describes the experimental results of the production of five new lightweight foamed concrete mixes, based on the results of five previously produced, with 50% of the weight of solids consisting of fine residues from the production of natural stones (marble and granite). The characteristics of two of the produced concrete, with different residues, are close to those sought, but the ten mixes are acceptable in terms of resistance, capillarity, water absorption and shrinkage, though uniaxial strength could be improved. However, for the same formulation, different concrete was obtained, with a wide range of densities, which corroborates the sensitivity of the final product to the production process. Samples of heterogeneous densities were also obtained for a single mixture, which indicates the possibility of segregation within the paste, and which should be further investigated.

**Key words:** lightweight foamed concrete; wastes, natural stones.

## 1. Introdução

Dentre os diversos tipos existentes, o concreto leve, de massa específica inferior ao concreto comum vem ampliando seu uso na construção pelas evidentes vantagens de redução de custos em estruturas e em manuseio e transporte. Quanto mais leve, menor resistência apresentará, mas essa diminuição de resistência não compromete sua utilização se as solicitações em obra não forem grandes, motivo pelo qual é muito usado em alvenarias não estruturais. O concreto celular espumoso é um tipo de concreto leve, no qual, adicionando-se espuma à pasta cimentícia, incorporam-se bolhas de ar isoladas que agem como agregados de densidade zero. Assim obtém-se um concreto de baixa densidade, fluido, que pode ser bombeado e tem propriedades isolantes. Pode ser produzido em densidades de 300 a 1.900 kg/m<sup>3</sup> em função da utilização prevista. Uma utilização cada vez mais estendida no Brasil é o uso de blocos pré-moldados ou moldados in loco, para a construção de habitações populares e cada vez é maior o uso de concretos celulares estruturais (1.400 a 2.000 kg/m<sup>3</sup>) que apresentam resistências compatíveis com essas funções (BARBAR, 2016). Diversos materiais (inertes colaborativos ou reativos) são incorporados no concreto buscando reduzir custos de produção e modificar as propriedades mecânicas, ou aproveitar diversos tipos de resíduos. São constituídos de material solto e com granulometria variável de até 3 mm. (BUONNANO et al.,2016). O uso de agregados mais finos aumenta a resistência do concreto celular o que se atribui à maior uniformidade e melhor distribuição das bolhas que quando se usa agregado mais grosso. Song e Lange (2019) comprovaram que para concretos celulares de baixa massa específica, é importante uma maior finura das partículas para melhorar suas propriedades. Por esse motivo, o uso de fillers em substituição do cimento ou areia ou ambos melhora as propriedades do produto, em especial aqueles que apresentam atividade pozzolânica como as cinzas volantes. Os resíduos finos da produção de rochas ornamentais têm sido analisados para seu uso em diferentes produtos de concreto: comum, autoadensável, de alto desempenho, reforçado, celular, e em elementos pré-moldados de baixa resistência. Esses estudos, em geral, demonstram que incorporação de até 20% desses finos, carbonáticos ou silicáticos, resulta tecnicamente viável e até melhora algumas propriedades do concreto, devido à sua finura, mas o uso em grandes quantidades aumenta a demanda de água na mistura e pode ser deletério (GALETAKIS; SOULTANA, 2019). Alguns estudos, porém, comprovam a eficiência dos resíduos de rochas ornamentais como fillers em maiores quantidades: Celik e outros (2014) substituíram até 55% do cimento com filler calcário, em concreto autoadensável, com bons resultados, e um estudo preliminar no CETEM produziu CCA com 67% de resíduos de mármore (QUEIROZ; CASTRO, 2018). A incorporação de 45% de resíduos da produção de calcário ornamental, substituindo agregados, em concreto de alta performance, reforçado com fibras, resultou na mais rápida hidratação do cimento e melhora na sua compacidade no estudo de Fares e outros (2020). Em particular, os resíduos oriundos de rochas silicáticas, apresentam-se interessantes pela sua composição, com alto conteúdo em sílica e alumina, que atenderia às características de materiais pozzolânicos. No entanto, há controvérsia ainda quanto a sua atividade em pastas cimentícias: enquanto alguns autores afirmam que participam do processo de hidratação do cimento, aumentando o tempo de cura devido às suas propriedades pozzolânicas (MEDINA et al., 2019), outros garantem que esse tipo de materiais não age ativamente no processo, sendo inerte e coadjuvante

na melhora de algumas características devido à sua finura (ALMADA et al., 2020). Sendo um dos grandes desafios do CETEM o aproveitamento dos resíduos da produção de rochas ornamentais, a proposta do presente estudo, iniciado em 2018, é conseguir, por meio de um acordo de cooperação com o *Istituto Internazionale del Marmo* - IS.I.M, reproduzir os resultados da Itália e outros países utilizando resíduos carbonáticos, na produção de eco-concreto celular espumoso, com os resíduos das rochas brasileiras, em sua maior parte silicáticos. Com o Mix design proposto, incorporando cerca de 200 kg/m<sup>3</sup> de resíduos finos, elimina-se o uso de areia e agregados e reduz-se a quantidade de cimento necessário (de 350 para 200 kg/m<sup>3</sup>) para produzir um concreto celular da mesma resistência. Alcançar este objetivo auxiliaria na redução de emissões de CO<sub>2</sub> da produção do cimento e na utilização em grande escala dos resíduos ainda não aproveitados.

## 2. Objetivos

O objetivo geral desta pesquisa é formular misturas de concreto celular espumoso passíveis de utilização na indústria da construção incorporando alta carga de resíduos finos da produção de rochas ornamentais,

Especificamente, neste trabalho, buscou-se aprimorar o processo experimental de produção de concreto celular espumoso e avaliar as propriedades de cinco novos traços produzidos com resíduos finos do beneficiamento de mármore e granitos (LBRO) e relação filer/cimento aproximada de 1.

## 3. Material e Métodos

Foram produzidos, no Núcleo Regional do Espírito Santo do CETEM, cinco novos traços de concreto celular espumoso utilizando-se um gerador de espuma da marca Bunker modelo G100 AC e agente espumante da marca Laston, ambos da Itália. Para a pasta cimentícia utilizou-se cimento CP III-40RS da marca MIZU e quatro tipos de resíduos, três de materiais misturados, de composição silicática (MIX 425, MIX 440 e MIX 441) e um de mármore (MAR 600/2). A caracterização dos resíduos encontra-se em Queiróz e Castro (2018; 2019). Às misturas adicionou-se um aditivo expansivo (Dry 1, da Chimica Edile) para se controlar a retração na secagem e água da rede de abastecimento de Cachoeiro de Itapemirim. As misturas foram elaboradas seguindo as quantidades sugeridas pelo IS.I.M, buscando obter concreto celular de massa específica de 800 kg/m<sup>3</sup>, sendo necessário realizar ajustes nas quantidades utilizadas em função da consistência observada no momento da produção. Por se tratar de resíduos heterogêneos, seu comportamento na mistura foi diferente em cada caso, como também observaram Almada e outros (2020). A sequência básica foi adicionar parte da água aos resíduos na betoneira, para evitar que consumissem água necessária ao cimento. Uma vez umificados, adicionaram-se o cimento, o aditivo e a água e após alguns minutos, a espuma. Continuou-se misturando tudo observando-se visualmente a homogeneidade da pasta e controlando o espalhamento. Fizeram-se alguns ajustes até chegar à consistência desejada e um espalhamento de 18 a 22 cm e quando obtidas, mediu-se a densidade da massa fresca e moldaram-se os corpos de prova para ensaios de resistência à compressão (ABNT NBR 5739), retração (melhoramento da norma UNI 11307), e retração, (ASTM C157). A cura foi feita no ar, mas cobrindo os corpos de prova com um plástico e foram desenformados a partir do sexto dia, quando se iniciaram as medições

de retração na usina piloto do NRES. A resistência à compressão a 7, 14, 21 e 28 dias foi realizada no laboratório da empresa Minerasul. Para a maioria dos traços elaborados neste trabalho e no anterior foram realizados ainda o ensaio de absorção de água por capilaridade (EN 1925:1999) e o teste rápido de absorção de água (EN 1609 – Método B), e realizadas medições de velocidade de pulso ultrassônico, no Laboratório de Alterabilidade e Conservação de Materiais de Construção – LACON, do CETEM-RJ.

#### 4. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos para todos os traços produzidos encontram-se sumarizados na Tabela 1. Não havia disponibilidade de corpos de prova de todos os traços, motivo da falta de resultados para alguns traços/ensaios, com exceção da medição de VPU nos traços 1 e 5 que não foi possível devido a alta porosidade (NP).

Tabela 1. Composição e características dos concretos produzidos.

Composição (m3)	Traço 1	Traço 2	Traço 3	Traço 4	Traço 5	Traço 6	Traço 7	Traço 8	Traço 9	Traço 10
Tipo de resíduo	420/2	420/2	420/2	427/3	427/3	441	425	440	440	600/2
Cimento (kg)	196,49	196,69	216,70	197,20	197,20	229,65	238,14	214,78	213,69	211,24
Resíduo (kg)	216,13	196,69	216,70	197,20	197,20	229,65	238,14	178,99	213,69	240,05
Aditivo (kg)	3,93	3,93	3,94	3,94	3,94	3,83	3,66	3,58	3,17	4,61
Água (L)	149,33	155,39	140,55	149,87	149,87	145,44	176,52	217,65	123,94	151,71
Espuma (L)	707,35	708,09	709,18	709,90	709,90	688,94	659,48	644,35	728,14	691,34
<b>Características</b>										
a/c	0,78	0,81	0,67	0,78	0,79	0,65	0,76	1,03	0,61	0,74
Dens. Fresco (kg/m <sup>3</sup> )	440	813	944	1806	493	1118	1379	574	766	626
Espalhamento (cm)	22,00	19,00	19,00	19,00	20,00	22,00	19,00	22,00	17,00	19,00
Massa Esp. Seca (kg/m <sup>3</sup> )	429	862	898	1641	436	1111	1066	486	746	528
Consistência	1,97	1,07	0,92	0,48	1,76	0,78	0,63	1,51	1,13	1,38
Estabilidade	1,03	0,94	1,05	1,10	1,13	1,01	1,29	1,18	1,03	1,19
fc (Mpa - 28 dias)	0,49	2,57	4,61	19,64	0,81	3,65	5,40	1,57	1,35	0,93
Coef. Capilaridade (gr.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1/2</sup> )	0,0069		0,0010	0,0013	0,0064		0,0026	0,0012	0,0049	0,0019
Absorção de água (teste rápido)	29,5%		2,0%	1,1%	27,2%		0,9%	3,1%	3,5%	3,6%
Vel. Pulso Ultrassônico VPU (m/s)	NP		2733	6159	NP		2503	1744	1536	1472
Retração ASTM (strain - μm/m)	2100	3667	2000			2500	2467	4067	2267	3067
Retração Dupla (strain - μm/m)		2000	1400		4800	2200	3800	4000	2300	3400

Os códigos dos resíduos utilizados na Tabela 1 correspondem a resíduos de mármore (420/2 e 600/2) e de mistura de diversos materiais, com maior proporção de rochas silicáticas (425, 427/3, 440, 441). O principal resultado obtido é a corroboração da sensibilidade do concreto celular espumoso ao processo produtivo (QUEIRÒZ; CASTRO, 2019), pois mesmo seguindo-se um traço fixo a consistência (relação massa específica fresca obtida / massa específica fresca visada) chegou-se a afastar muito de 1, que seria o ideal (RAMAMURTHY, 2009) resultando em densidades de 439 a 1806 kg/m<sup>3</sup>, amplitude fora da tolerância para este

tipo de materiais de, aproximadamente,  $110 \text{ kg/m}^3$  (BUONANO et al. , 2016). De acordo com Barbar (2016) e Lermen (2019) diversos fatores afetam às características do concreto celular espumoso, sendo um dos mais importantes a quantidade e qualidade da espuma incorporada, mas também o tipo de filer, de cimento e os aditivos. Normalmente, mantem-se um valor fixo de água e cimento (entre 0,4 e 0,6) e aumenta-se a densidade aumentando a carga de areia e diminuindo a quantidade de espuma. Se a mistura contiver pouca água, perde fluidez e trabalhabilidade e se a água estiver em excesso, a espuma não se mantém estável e a mistura segrega, mas alguns estudos apresentam relações de 0,4 a 1,25 (RAMAMURTHY, 2009). Neste estudo em que se utiliza filer (80% < 74 micrómetros), a mistura requer mais água para que esse filer possa ser trabalhado. Por isso, optou-se por umidificar o resíduo antes de misturá-lo com o cimento, permitindo a adequada hidratação deste último. Isso resultou em uma relação a/c superior à utilizada normalmente (de 0,61 a 1,03 incluindo a água incorporada na espuma).

Os valores de resistência à compressão obtidos encontram-se dentro do intervalo esperado em função da densidade final obtida (CONSTRUÇÃO CELULAR, 2020) mas ainda inferiores (traços próximos aos  $800 \text{ kg/m}^3$  almejados) ao obtido na Itália (3,05 MPa). O uso de cimentos tipo III ou IV, os mais comuns, diminui a resistência à compressão sensivelmente e aumenta o tempo para desformar (BUONANO et al., 2016). O traço 9 (1,35 MPa) apresentou grande variabilidade de densidades nas amostras, significando mistura pouco homogênea. Poderia se dever à própria composição dos resíduos ou à falta de estabilidade da espuma o que pode ter produzido a segregação da pasta. Existe uma relação direta entre a densidade e a resistência à compressão que continua aumentando após 28 dias, como observado no traço 1 que com valor a 43 dias de 0,92 MPa. Silva e outros (2018) obtiveram com um traço semelhante ao Traço 3 deste estudo, mas utilizando relação areia/cimento de 3 e água/cimento de 0,5, densidade de  $1.400 \text{ kg/m}^3$ , com resistência à compressão de 4,30 MPa a 28 dias e 4,85 a 56 dias. O Traço 3 aqui obtido apresentou resistência de 4,61 MPa com massa de  $900 \text{ kg/m}^3$  e o traço 7, uma resistência de 5,40 MPa com  $1.100 \text{ kg/m}^3$  de massa específica. A resistência de 19 MPa foi obtida pelos mesmos autores para uma massa específica de  $1.900 \text{ kg/m}^3$  o que aqui se conseguiu com 1.600. Isto indica que a substituição de areia por filer em concreto celular realmente melhora a resistência do produto.

A absorção de água por capilaridade, com exceção do Traço 1, resultou em valores semelhantes aos de Almada e outros (2020) para um concreto comum incorporando 20% de resíduos misturados de rochas ornamentais. Considerando que o concreto celular é muito mais poroso que o comum, este resultado é interessante indicando que as bolhas de ar não estão conectadas, embora seu tamanho, forma e distribuição devam ser mais bem analisadas para se chegar a traços e processos de produção mais estáveis utilizando os finos. Também é provável que o aditivo antirretração tenha tido efeito plastificante, diminuindo a absorção. Os testes rápidos de absorção também resultaram em valores baixos para este tipo de material.

Sem considerar o uso de filers, o fenômeno da retração no concreto diminui à medida que a densidade também o faz pois o conteúdo na pasta base, responsável pela retração é menor (RAMAMURTHY, 2009). No entanto, diversos estudos mostram que aditivos minerais utilizados como filers aumentam a retração (SONG, 2019). As amostras produzidas, mostraram, em alguns casos, uma expansão inicial, efeito do aditivo utilizado e

retração posterior, estabilizando em torno dos 2000-3000 mm/m próximo dos 100 dias. Os resultados pelos dois métodos de medição foram semelhantes. Nos testes realizados, não se observa relação entre densidades e retração, o que pode ter sido mascarado pelo uso do aditivo. Por último, os resultados de VPU comprovam a relação direta desse método não destrutivo com a resistência à compressão e a densidade, e valores condizentes com os obtidos pelos parceiros italianos.

Um melhor entendimento da amplitude de massas específicas obtidas pode se alcançar analisando-se a quantidade de ar incorporado nas misturas e a qualidade das bolhas de ar. Grande concentração de bolhas, próximas ou interconectadas produz diminuição da resistência à compressão (BARBAR, 2016). Yu e outros (2020) estudaram mediante análise de imagens as bolhas de amostras de diferentes densidades concluindo que, a densidade das bolhas e sua forma têm influência direta na resistência do concreto produzido. Quanto maior for a densidade das bolhas e menos esféricas sejam, menor e mais irregular será a espessura de matéria sólida entre elas e, conseqüentemente, menor a resistência, pois é a parte sólida a que carrega os esforços. Além disso, devem se fazer testes de segregação das pastas frescas em coluna e controlar as condições de umidade e temperatura na cura. Na continuação deste trabalho outras propriedades de durabilidade devem ser estudadas.

## **5. Conclusão**

Obtiveram-se dois traços com resultados adequados ao pretendido inicialmente, um com 50% de resíduo de mármore (Traço 3) e um com 50% de resíduo de granito (Traço 7) que indicam a viabilidade deste uso para os resíduos. Embora não se observem grandes diferenças por enquanto entre os dois tipos de resíduos quando às propriedades dos concretos produzidos, sim notou-se na prática uma maior dificuldade de se trabalhar a mistura com o resíduo de granito. Ainda há de se realizar mais ensaios de caracterização e durabilidade para se confirmar esta hipótese e verificar possíveis ajustes no processo de produção, como aumentar a densidade da espuma e verificar as melhores condições de cura para se melhorar a resistência e a homogeneidade da pasta, considerando que um possível uso seja a moldagem em locais de construção. Comparar com traços semelhantes sem aditivo antirretração também servirá para confirmar sua influência tanto na retração e na permeabilidade.

## **6. Agradecimentos**

Agradecemos aos Paolo Marone, do IS.I.M, ao Andrea e o Paschoale da Bunker pelo constante apoio e orientação e ao Riccardo Vanetti pelo fornecimento do aditivo e apoio. Aos colegas do CETEM, em especial ao Leonardo Cattabriga, o Flávio, o Luan e o Eduardo pela motivação e dedicação para recuperar o gerador de espuma.

## 7. Referências Bibliográficas

ALMADA, B.S. et al. Influence of the heterogeneity of waste from wet processing of ornamental stones on the performance of Portland cement composites. **Construction and Building Materials** 262 (2020) 120036.

BARBAR, Joseph Salem. **Influência do teor de ar incorporado no desempenho de concretos com diferentes teores de agregados**. 2016. 149 f. Tese (Doutorado em Arquitetura e Urbanismo – área de arquitetura, urbanismo e tecnologia) – Curso de Doutorado em Arquitetura, Urbanismo e Tecnologia. USP, Universidade de São Paulo, São Carlos.

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.

CELIK, K, JACKSON, M.D., MANCIO, M., MERAL, C, EMWAS, A.-H. MEHTA, P.K., MONTEIRO, P.J.M. High-volume natural volcanic pozzolan and limestone powder as partial replacements for Portland cement in self-compacting and sustainable concrete. **Cem. Concr. Compos.** 45 (2014) 136–147.

CONSTRUÇÃO CELULAR. **Planilha para cálculo de traços e custos**. 2020. Disponível em <http://construcaocelular.com.br/>. Acessado em 19/10/2020.

COPPOLA, B.; TULLIANI, J.; ANTONACI, P.; PALMERO, P. Role of Natural Stone Wastes and Minerals in the Alkali Activation Process: A Review. **Materials**, 2020, 13, 2284.

FARES, G., ALBAROUD, M. H., KHAN, M. I. Fine limestone dust from ornamental stone factories: a potential filler in the production of High-Performance Hybrid Fiber-reinforced Concrete. Em: **Construction and Building Materials**, Volume 262,2020,120009, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120009>.

GALETAKIS, M.; SOULTANA, A. A review on the utilisation of quarry and ornamental stone industry fine by-products in the construction sector. **Constr. Build. Mater.** 2016, 102, 769–781.

LERMEN, R.T. et al. Effect of Additives, Cement Type, and Foam Amount on the Properties of Foamed Concrete Developed with Civil Construction Waste. **Appl. Sci.** 2019, 9, 2998; doi:10.3390/app9152998.

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>.

QUEIRÓZ, F. C., CASTRO, N. F. Concreto celular com Ecofiller de resíduos de mármore e granito. In: Jorn. do Programa de Capacitação Interna do CETEM, 8. Rio de Janeiro, **Anais...Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC**, 2019.

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

RAMAMURTHY, K., NAMBIAR., E.K.K, INDU SIVARANJANI, G. A Classification of Studies on Properties of Foam Concrete. **Cement and concrete composites**, Volume 31, Issue 6, July 2009, 388-396.

SILVA, C.A.O.; GOMES, P.C.C.; CAMAUBA, T.M.G.V.; FALCÃO, V.B. Influência do aditivo espumígeno na dosagem e nas propriedades do concreto celular aerado. **Revista Matéria**, v.23, n.1, 2018.

SONG, Y.; LANGE, D. Crushing Performance of Ultra-Lightweight Foam Concrete with Fine Particle Inclusions. **Applied Sciences**, 2019, 9, 876; doi:10.3390/app9050876.

TIKALSKY PJ, POSPISIL J, MACDONALD W. A method for assessment of the freeze-thaw resistance of preformed foam cellular concrete. **Cement and Concrete Research** 2004; 34(5): 889-93.

VISAGIE M, KEARSELY EP. Properties of foamed concrete as influenced by air-void parameters. **Concrete/Beton** 2002; 101: 8-14.

YU, W.; LIANG, X.; NI, F. N.; OYEYI, A. G.; TIGHE, S. Characteristics of Lightweight Cellular Concrete and Effects on Mechanical Properties. **Materials**, 2020, 13, 2678.

# **Redução da umidade de concentrado de minério de ferro por meio da aplicação de plasma frio**

## **Reduction of moisture on iron ore concentrate via cold plasma application**

**Felipe Sampaio Alencastro**  
Bolsista PCI, Eng. de Materiais, D.Sc.

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

### **Resumo**

O beneficiamento de minério de ferro no Brasil é conduzido, em geral, a úmido, o que leva a uma elevada umidade final dos produtos obtidos, principalmente para aqueles de granulometria mais fina, como é o caso do *sinter feed* e do *pellet feed*. A umidade se mantém elevada também durante o transporte e a estocagem, condição agravada no período de chuvas e pela escassez de tempo de residência nos pátios de estocagem para a drenagem do excesso. Neste trabalho, a superfície de amostras de concentrado de minério de ferro foi tratada por plasma, com o objetivo de modificar as propriedades de molhabilidade dessas partículas e reduzir a umidade e o peso durante o transporte. Amostras de *sinter feed* foram expostas a plasma de argônio e, em seguida, tratadas por plasma de hexametildissiloxano (HMDSO), gerando na superfície um filme fino rico em silício e conferindo hidrofobicidade às superfícies. O tratamento aumentou o ângulo de contato entre as amostras e a água, de 0° para 110-120°.

**Palavras chave:** Minério de ferro, HMDSO, plasma, ângulo de contato, AFM.

### **Abstract**

Iron ore processing in Brazil is carried out in wet conditions, which leads to a high final moisture of the obtained products, especially for those with finer grain size, such as *sinter feed* and *pellet feed*. Moisture also remains high during shipping and storage, being enhanced during the rainy season and due to the scarcity of still time in the storage yards, to enable the drainage of excess moisture. In this work, plasma treatment of the surface of iron ore concentrate samples was studied, aiming to modify the wettability properties of these particles and to reduce residual moisture for adequate product shipping. *Sinter feed* samples were exposed to argon plasma and subsequently treated by hexamethyldisiloxane plasma (HMDSO), generating a thin silicon-rich film on the surface and imparting hydrophobicity to the surfaces. The treatment increased the contact angle between the samples and water, from 0 ° to 110-120

**Key words:** Iron ore, HMDSO, plasma, contact angle, AFM.

## 1. Introdução

O beneficiamento de minério de ferro é conduzido, tipicamente, por via úmida. Embora as plantas de concentração empreguem sistemas para remoção e reciclagem da maior parte da água utilizada, nem toda a umidade é removida ao final do processamento. Conseqüentemente, a umidade medida para o concentrado produzido tende a estar consideravelmente acima dos níveis naturais de umidade do minério. Concentrados de minério de ferro costumam ter um nível de umidade residual de aproximadamente 11-15% (MOMBELLI et al., 2016; OLIVEIRA e BAGATINI, 2019).

Um limite de umidade para o transporte foi estabelecido pela Organização Marítima Internacional (IMO) em 10,45%p, buscando garantir maior segurança no transporte, uma vez que o acúmulo de água nos porões dos navios pode acarretar a liquefação da carga (IMO, 2016). Os altos níveis de umidade residual tendem a conferir custos adicionais ao produto, além de dificuldades operacionais de manuseio e transporte, como por exemplo: i) o comprometimento da estabilidade de pilhas de minério nos pátios de estocagem; ii) o aumento no tempo de descarga dos vagões, devido à agregação de minério nas paredes e fundo dos vagões; e iii) aumento no custo de transporte e comercialização, uma vez que a água absorvida pelo produto não agrega valor econômico.

Diversos estudos buscam soluções para a redução da umidade em concentrados minerais. Uma das técnicas principais para esse fim é, ainda, a convecção de ar quente, que leva à evaporação da maior parte da umidade residual (FU; CHEN e LI, 2019; PINTO et al., 2020). O tratamento por plasma, notadamente, altera a energia superficial de superfícies sólidas – dependendo dos parâmetros utilizados – o que pode conferir características hidrofóbicas às superfícies das partículas, prevenindo ou reduzindo a retenção de umidade (AMIRABADI; MILANI e SOHBATZEDEH, 2020; CHEN et al, 2017; CHEN et al., 2018; ZHOU et al., 2012). Igualmente, o bombardeamento de uma superfície por plasma frio pode carregar umidade adsorvida ou presa em microcavidades ou capilares, contribuindo para a secagem do material (MORSHED; ALAM e DANIELS, 2012; TABIBIAN et al., 2020). Dessa forma, o tratamento por plasma de concentrado mineral pode reduzir a umidade residual e prevenir a reabsorção de água, reduzindo grandemente o risco que a umidade representa para o transporte marítimo e os custos relacionados à massa adicional.

## 2. Objetivos

Neste trabalho, o efeito do plasma frio de hexametildissiloxano (HMDSO) sobre a hidroafinidade de partículas de concentrado de minério de ferro foi avaliado, buscando conferir um caráter hidrofóbico à sua superfície, reduzindo sua umidade residual e seu potencial de reabsorção de água.

## 3. Material e Métodos

Neste trabalho, amostras de concentrado de minério de ferro provenientes do Quadrilátero Ferrífero (Minas Gerais, Brasil) foram utilizadas. Uma parcela das amostras foi preparada para análises de difração e fluorescência de Raios-X (DRX e FRX, respectivamente), ao passo que outra parcela foi processada para

análises superficiais em seção transversal, incluindo espectroscopia no infravermelho (FTIR), microscopia de força atômica (AFM) e medidas de ângulo de contato.

As amostras para caracterização química e cristalográfica foram britadas e moídas até um tamanho de partícula inferior a 105  $\mu\text{m}$ . Amostras para análises superficiais foram cortadas, embutidas em resina epóxi, lixadas em lixas d'água de 9 e 6  $\mu\text{m}$ , e polidas com pasta de diamante de 3 e 1  $\mu\text{m}$ .

O tratamento a plasma foi realizado em um reator de plasma capacitivo, conectado a uma fonte de energia em radiofrequência (RF, 13,56 MHz), como descrito por Albuquerque et al. (2014). A Figura 1 ilustra esquematicamente o desenho do reator. Anteriormente ao tratamento com HMDSO, as amostras foram limpas com plasma de argônio (pressão de 17 Pa, potencial de autopolarização de -90 V, tempo de 30 minutos). O tratamento foi realizado a 17 Pa, com diferentes potenciais de autopolarização (-60 e -90 V) e diferentes tempos de aplicação de plasma (20 e 30 minutos).

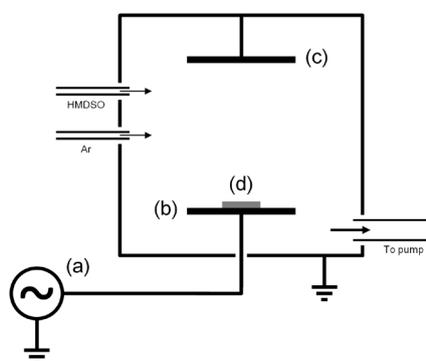


Figura 1. Esquema da configuração do reator capacitivo de plasma, ressaltando (a) fonte de tensão RF, (b) catodo, (c) anodo e (d) amostra.

Análises por FRX (WDS-2 AxiosMax, Panalytica, 3 varreduras por amostra, análise sem padrão) e DRX (Bruker-D4 Endeavor, radiação Co-K $\alpha$ , passos de 0.02°, geometria Bragg-Brentano, faixa 2 $\theta$  de 4° – 105°) foram realizadas para a determinação da composição química e mineralógica. Medidas quantitativas por DRX foram realizadas de acordo com o método de Rietveld.

Espectros por FTIR-ATR (Nicolet 6700, Thermo Scientific, cristal de ZnSe, largura de banda de 4  $\text{cm}^{-1}$ , faixa de leitura de 650  $\text{cm}^{-1}$  – 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) foram analisados para a verificação da formação de compostos na superfície das amostras tratadas.

Microscopia de força atômica em modo de contato intermitente (1M Plus, JPK Instruments) foi utilizada para a análise morfológica das amostras antes e após o tratamento por plasma. As varreduras foram realizadas com uma ponteira de silício (Tap150Al-G BudgetSensors, constante de força de 5 N/m) e os dados foram analisados por meio do *software* Gwyddion 2.55 (NEČAS e KLAPETEK, 2012).

O efeito do tratamento por plasma na energia superficial das amostras foi medido por ângulo de contato (NRL A-100-00, Ramé-Hart).

#### 4. Resultados e Discussão

Os resultados de DRX para as amostras não tratadas (Figura 2) indicam que o minério estudado é composto principalmente por óxidos de ferro (75,5%p hematita e 16,9%p magnetita), juntamente com quartzo (2,6%p) e muscovita (<1,0%p). Resultados de FRX estão de acordo com os obtidos por DRX, onde a concentração de óxidos de ferro foi de 93,9%p e a de óxido de silício foi de 3,8%p.

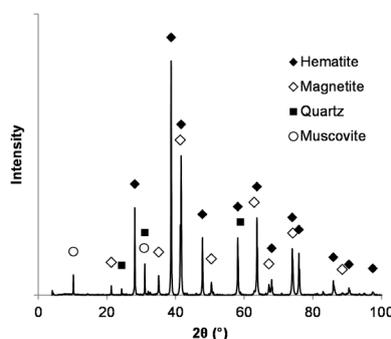


Figura 2. Difratograma de Raios-X da amostra na condição não tratada.

Medidas de ângulo de contato por gota sésil foram realizadas. Resultados para amostras somente limpas com plasma de argônio revelaram um ângulo de 0° entre a superfície e gotas de água deionizada. O ângulo medido para amostras tratadas com HMDSO foi observado ao longo de 10 minutos, onde foi notado um comportamento hidrofóbico, como mostrado na Figura 3. Os resultados foram similares para as medições realizadas em todas as condições de tratamento com HMDSO, indicando que uma exposição ao plasma por 20 minutos é suficiente para a formação de uma camada hidrofóbica na superfície da amostra; para tempos superiores a 20 minutos, o comportamento hidrofóbico da amostra não tem um aumento significativo. A observação do ângulo de contato mostra que os valores medidos têm uma leve diminuição ao longo do tempo, atingindo um valor estável em aproximadamente 600 s. Os valores de ângulo de contato obtidos para todas as amostras após a estabilização não apresentaram diferença estatisticamente significativa, com uma média de aproximadamente 103° (desvio padrão de 4°). Os valores encontrados estão de acordo com resultados publicados na literatura para filmes de HMDSO depositados sobre diferentes substratos, variando de 96° a 115° (Grimoldi et al., 2009; Morent et al., 2009; Albuquerque et al, 2014).

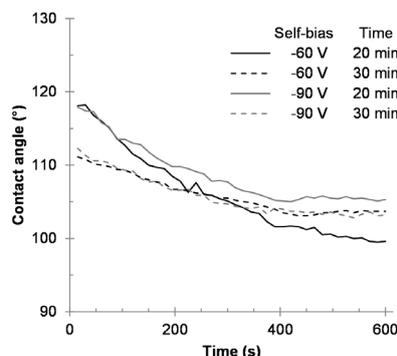


Figura 3. Variação do ângulo de contato ao longo do tempo, para as quatro condições de tratamento por plasma.

O recobrimento formado durante o tratamento a plasma foi analisado por FTIR (Figura 4), onde foram observadas bandas em aproximadamente 2960  $\text{cm}^{-1}$  (correspondendo ao estiramento assimétrico do  $\text{CH}_3$ ), 1260  $\text{cm}^{-1}$  (flexão do  $\text{CH}_3$  no  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$ ), 1010  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento do  $\text{Si-O}$  no  $\text{Si-O-C}$ ), 840  $\text{cm}^{-1}$  (rotação do  $\text{Si-C}$  e  $\text{CH}_3$ ) e 794  $\text{cm}^{-1}$  (flexão do  $\text{Si-O-Si}$ , usada como intensidade de referência) (Albuquerque *et al.*, 2014). Houve pouca variação na intensidade dos picos de infravermelho entre as amostras. Os resultados de FTIR confirmam a deposição de um composto rico em Si na superfície das amostras durante o tratamento por plasma. A formação de metil e outros grupos apolares na superfície, combinada à cobertura da superfície polar da hematita, explica o aumento na hidrofobicidade, observado nas medidas de ângulo de contato.

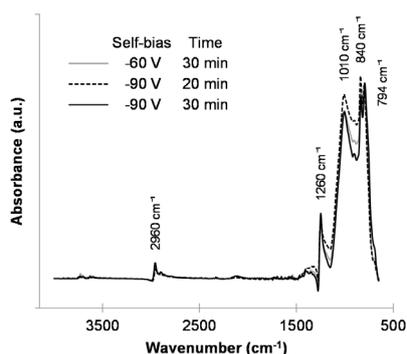


Figura 4. Espectro de absorvância no infravermelho, para amostras após tratamento por plasma.

A rugosidade superficial das amostras foi medida por AFM, antes e após o tratamento por plasma. Na condição não tratada, o valor da rugosidade quadrática média foi de 5,9 nm (desvio padrão de 2,0 nm). Após a limpeza com plasma de argônio, esse valor caiu para 1,3 nm (desvio padrão inferior a 0,1 nm). A observação das amostras após tratamento por plasma de HMDSO revelou a presença de um recobrimento granular fino. Não houve variação estatística significativa para os valores de rugosidade medidos para todas as condições de tratamento, que apresentaram uma média de 2,0 nm (desvio padrão de 0,6 nm). Todos os valores de rugosidade apresentados foram uma média de quatro medidas por amostra, em imagens de 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$ . A Figura 5 apresenta imagens topográficas de AFM para as amostras não-tratada, limpa com argônio e tratada por HMDSO em todas as condições.

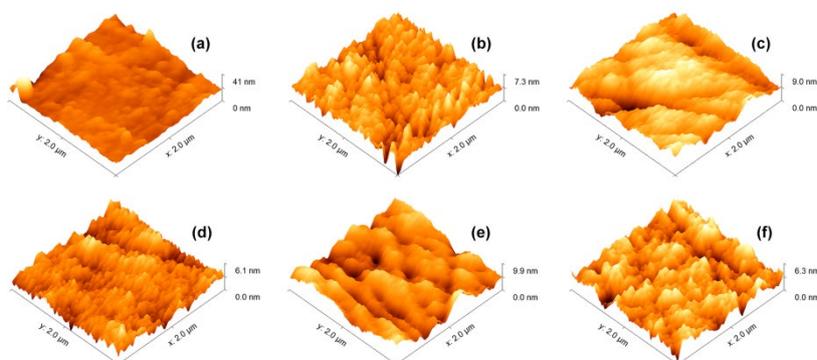


Figura 5. Imagens topográficas por AFM das amostras na condição (a) não tratada, (b) limpa com argônio, e nas condições de tratamento a (c) -60 V / 20 min, (d) -60 V / 30 min, (e) -90 V / 20 min e (f) -90 V / 30 min.

## 5. Conclusão

Neste trabalho, amostras de concentrado de minério de ferro foram tratadas por plasma frio de HMDSO, buscando investigar como o tratamento influenciaria a físico-química de superfície do minério e sua morfologia. O foco do estudo foi alterar o comportamento naturalmente hidrofílico do minério de ferro, visando obter uma condição hidrofóbica.

Resultados indicaram que o tratamento por plasma de HMDSO depositou um recobrimento fino e contínuo sobre a superfície das amostras, para todas as condições de tratamento estudadas. Os recobrimentos foram compostos por grupamentos organo-silicatos, com rugosidade superficial levemente superior à superfície somente limpa por plasma de argônio.

O ângulo de contato inicial com gotas de água aumentou de 0°, para amostras somente limpas por plasma de argônio, para valores entre 110° e 120°, para amostras tratadas. Após 10 minutos de observação, esses ângulos estabilizaram em valores entre 100° e 105°, indicando que o plasma de HMDSO depositou um filme hidrofóbico estável na superfície das amostras.

Os resultados do trabalho apontam que a técnica estudada tem potencial para ser aplicada em plantas de concentração de minério de ferro, como meio de reduzir a umidade residual e aumentar a segurança do transporte do concentrado de minério de ferro. Mais estudos estão sendo realizados para melhor entender o efeito de tratamentos por plasma na reabsorção de umidade em amostras minerais.

## 6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Capacitação Institucional (PCI) do MCTI, ao pesquisador Reiner Neumann pelas análises mineralógicas e às colaboradoras Máira Alvares e Renata Simão (COPPE/UFRJ).

## 7. Referências Bibliográficas

ALBUQUERQUE, M., SANTOS JR., E., PERDONE, R., SIMAO, R. Effect of self-bias voltage on the wettability, chemical functionality and nanomechanical properties of hexamethyldisiloxane films. **Thin Solid Films**, v. 564, pp. 73-78, 2014.

AMIRABADI, S., MILANI, J., SOHBATZEDEH, F. Application of dielectric barrier discharge plasma to hydrophobically modification of gum arabic with enhanced surface properties. **Food Hydrocoll.**, v. 104, p. 105724, 2020.

CHEN, W., ZHOU, X., ZHANG, X., BIAN, J., SHI, S., NGUYEN, T., CHEN, M., WAN, J. Fast enhancement on hydrophobicity of poplar wood surface using low-pressure dielectric barrier discharges (DBD) plasma. **Appl. Surf. Sci.**, v. 407, pp. 412-417, 2017.

CHEN, W., ZHOU, X., ZHANG, X., FEIZBAKHSAN, M., CAO, Y., SHI, S., NGUYEN, T., CHEN, M., 2018. Fast formation of hydrophobic coating on wood surface via an energy-saving dielectric barrier discharges plasma. **Prog. Org. Coat.**, v. 125, pp. 128-136, 2018.

FU, B., CHEN, M., LI, Q. Heat transfer characteristics and drying kinetics of hematite thin layer during hot air convection. **Thermochim. Acta**, v. 682, p. 178405, 2019.

IMO, International Maritime Organization, International Maritime Solid Bulk Cargoes Code, 2016.

MOMBELLI, D., DI CECCA, C., MAPELLI, C., BARELLA, S., BONDI, E. Experimental analysis on the use of BF-sludge for the reduction of BOF-powders to direct reduced iron (DRI) production. **Process. Saf. Environ.**, v. 102, pp. 410-420, 2016.

MORSHED, M., ALAM, M., DANIELS, S. Moisture Removal from Natural Jute Fibre by Plasma Drying Process. **Plasma Chem. Plasma Process.**, v. 32, pp. 249-258, 2012.

NEČAS, D., KLAPETEK, P. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. **Cent. Eur. J. Phys.**, v. 10, pp. 181-188, 2012.

OLIVEIRA, V., BAGATINI, M. Experimental evaluation of the usage of residues for sintermaking. **J. Matter. Res. Technol.**, v. 8, pp. 5781-5789, 2019.

PINTO, T., SOUZA, A., BATISTA, J., SARLOS, A., LEAL FILHO, L., PÁDUA, T., BÉTTEGA, R. Characterization and drying kinetics of iron ore pellet feed and sinter feed. **Dry. Technol.**, pp. 1-12, 2020.

TABIBIAN, S., LABBAFI, M., ASKARI, G., REZAEINEZHAD, A., GHOMI, H. Effect of gliding arc discharge plasma pretreatment on drying kinetic, energy consumption and physico-chemical properties of saffron (*Crocus sativus* L.). **J. Food. Eng.**, v. 270, p. 10976, 2020.

ZHOU, Z., WANG, J., HUANG, X., ZHANG, L., MOYO, S., SUN, S., QIU, Y. Influence of absorbed moisture on surface hydrophobization of ethanol pretreated and plasma treated ramie fibers. **Appl. Surf. Sci.**, v. 258, pp. 4411-4416, 2012.

# **Aplicação da base de informações do CETEM sobre economia mineral e indicadores de desenvolvimento para a avaliação de incidência da Covid-19 em municípios mineradores**

## **CETEM's information data base application on mineral economics and development indicators for assessing the incidence of Covid-19 in mining municipalities**

**Fernando Ferreira de Castro**  
Bolsista PCI D-C, Psicossociólogo, M.Sc.

**José Antônio Sena do Nascimento**  
Supervisor, Geógrafo, D. Sc.

### **Resumo**

Esta pesquisa apresenta o levantamento da taxa de incidência de Covid-19 em 133 municípios mineradores brasileiros, selecionados por arrecadação de *royalties* (CFEM) superior a R\$ 1 milhão em 2019. A avaliação da incidência municipal, conjuntamente a evolução dos empregos formais totais e no setor extrativo mineral, corroboraram para identificar os municípios mais afetados e que se encontram em potencial risco de impacto na performance das atividades extrativas minerais consideradas de relevância nestes municípios e no Brasil.

**Palavras chave:** Mineração; Covid-19; *royalties*; CFEM; empregos.

### **Abstract**

This research presents the Covid-19 incidence rate survey in 133 Brazilian mining municipalities, selected by royalties collected (CFEM) higher than R \$ 1 million in 2019. The evaluation of the Covid-19 incidence, analyzed with the evolution of total formal jobs and in the mineral extraction sector, corroborated to identify the municipalities most affected by the pandemic and those that are at potential risk of impact on the performance of mineral extraction activities considered of great relevance in these municipalities and in Brazil.

**Key words:** Mining; Covid-19; royalties; CFEM; employment.

## 1. Introdução

O Brasil é reconhecidamente um importante produtor e exportador de grande variedade de substâncias minerais, detentor de grande participação em reservas mundiais de minerais metálicos, com destaque para: ferro, alumínio, ouro, cobre e nióbio (ANM, 2020). Tradicionalmente, a principal província mineral brasileira estava concentrada no estado de Minas Gerais, na Região Sudeste, com uma secular produção de ouro e ferro. Mais recentemente, com a intensificação da produção de ferro, cobre e ouro em Carajás no estado do Pará, na Região Norte, foi alavancada a produção mineral que hoje superou o estado de Minas Gerais em volume e valor de produção. Contudo, inúmeras outras localidades espalhadas por todas as cinco regiões brasileiras tem destaque na produção de uma grande variedade de substâncias.

A indústria mineral tem se expandido em ritmo acelerado, tanto em volume como em valor de produção, com a concessão de novos títulos minerários e a exploração de novas jazidas importantes (FERNANDES & ARAÚJO, 2016). Segundo dados da Agência Nacional de Mineração, no ano de 2019, o estado de Minas Gerais detinha o maior número de títulos minerários do Brasil, com 2.129 títulos, e o estado do Pará com 589 títulos em segundo (ANM, 2019), contudo o valor da produção comercializada das principais substâncias metálicas neste ano alcançou R\$ 63,53 bilhões no Pará, a frente de Minas Gerais com R\$ 51,69 bilhões (ANM, 2020).

Com o surgimento da pandemia do novo coronavírus, esta importante atividade econômica brasileira poderia ser impactada pela crise de saúde. Uma das primeiras ações do governo brasileiro foi a determinação de quais atividades são consideradas essenciais, no sentido de sustentar a economia e garantir os meios para superar a proliferação da Covid-19. A essencialidade da atividade mineral foi regulamentada em decorrência da pandemia através da Lei nº 13.979 de 6 de fevereiro de 2020 (Brasil, 2020a) e do Decreto nº 10.282 de 20 de março de 2020 (Brasil, 2020b). No artigo 3º, parágrafo 1º, foi estabelecido que *“serviços e atividades públicas essenciais são aquelas essenciais ao atendimento das necessidades urgentes da comunidade, assim considerados aqueles que, se não atendidos, colocam em risco a sobrevivência, a saúde ou a segurança da comunidade, tais como: [...] L [50] - atividades de mineração, beneficiamento, produção, comercialização, escoamento e abastecimento de bens minerais”* (Brasil, 2020b).

O Ministério de Minas e Energia (MME) ampliou essa ação regulatória com a Portaria nº 135 de 28 de março de 2020 (MME, 2020), que contemplou as atividades de mineração, beneficiamento, produção, comercialização, escoamento e abastecimento de bens minerais como essenciais de uma forma ampla. Por fim, o Decreto nº 10.329, de 28 de abril de 2020 (Brasil, 2020c), manteve a decisão e ratificou a portaria do MME, porém não especificou quais tipos de atividades minerais são essenciais e quais não estão considerados neste cenário.

A partir da regulamentação deste decreto, o funcionamento da atividade extrativa foi garantido. No entanto, a manutenção do funcionamento da atividade para enfrentar a crise de saúde levanta alguns questionamentos: - Como será monitorado o panorama do setor nos principais municípios mineradores? - Qual mineração é efetivamente essencial para a “sobrevivência, saúde ou segurança da população”? - Quais foram as consequências observadas, desde a regulamentação do decreto, e a incidência de casos nos principais municípios mineradores do Brasil?

Este trabalho envolveu extenso levantamento da taxa de incidência de Covid-19 para todos os municípios brasileiros, com destaque para 133 maiores municípios mineradores selecionados. Este levantamento é parte dos esforços do Núcleo de Estudos em Território, Mineração, Sustentabilidade e Desenvolvimento (NETMIN/CETEM) para a harmonização das bases de informações disponíveis para construção de indicadores alinhados aos ODS e aplicados ao setor mineral brasileiro (ODS 3, 8 e 12).

## **2. Objetivos**

O objetivo desta pesquisa é analisar o panorama dos maiores municípios mineradores brasileiros durante a pandemia, a partir da avaliação de incidência municipal da Covid-19 e pela manutenção das atividades de mineração, que foi considerada atividade essencial para a garantia da sustentação econômica neste período. A fim de avaliar o impacto da manutenção desta atividade na propagação do coronavírus ou o comprometimento das atividades de mineração por conta da pandemia, o acompanhamento da evolução de empregos nestes municípios, para o total de empregos formais e empregos na indústria extrativa mineral, visa apontar os municípios que apresentam potencialmente mais em riscos para a garantia das atividades de mineração e o enfrentamento da Covid-19 nos maiores municípios mineradores brasileiros.

## **3. Material e Métodos**

O extenso levantamento sobre a incidência da Covid-19 em todos os municípios mineradores brasileiros com uma arrecadação de CFEM superior a R\$ 1 milhão de reais, totaliza 133 municípios em todas as 5 regiões. A metodologia qualitativa adotada envolveu inicialmente pesquisa bibliográfica e documental sobre as bases de dados disponíveis e suas respectivas metodologias de coleta de informações. A etapa seguinte consistiu na definição das bases oficiais para a coleta de dados sobre a Covid-19 em todos os 5.563 municípios brasileiros, para composição de um ranking que também abarcou as faixas populacionais estaduais, e em paralelo foi levantada a evolução e a variação de empregos formais totais e na indústria extrativa mineral, nos 133 municípios mineradores selecionados, entre janeiro e agosto de 2020. Outras bases de dados também foram utilizadas e estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Metadados e bancos de dados utilizados.

<b>Tema</b>	<b>Banco de dados</b>	<b>Coleta de dados (variáveis)</b>	<b>Período</b>	<b>Dimensão territorial</b>
CFEM ( <i>royalties</i> )	Sistema arrecadatório (ANM)	<i>Royalties</i> arrecadados (valores correntes)	2019 (jan.-dec.)	133 municípios selecionados
Covid-19	Painel Coronavírus (Ministério da Saúde)	Casos acumulados (número de casos)	Até 13 de setembro de 2020	Todos os municípios brasileiros
Evolução de empregos	CAGED (Ministério da Economia)	Estoque e Variação de empregos por setor	Jan. (2019) - Ago. (2020)	Municípios mineradores selecionados
Atividades econômicas	Produto Interno Bruto municipal (IBGE)	Participação dos setores de atividade econômica (VAB)	2017 (último disponível)	Municípios mineradores selecionados
População	Estimativa populacional (IBGE)	População estimada	2020	Todos os municípios brasileiros

A análise buscou ranquear os municípios por taxa de incidência e avaliar a manutenção dos empregos nos municípios selecionados. Os resultados sinópticos apresentados neste trabalho estão divididos por regiões e, em destaque, as duas principais províncias mineradoras, Pará e de Minas Gerais. Estão ilustrados os municípios com taxa de incidência de Covid-19 considerada alta ou muito alta (acima de 2,5%), que também sinalizam os municípios mineradores entre os selecionados que podem ser mais impactados na mineração pela Covid-19.

#### 4. Resultados e Discussão

A produção mineral brasileira em 2019 gerou a arrecadação de *royalties* de R\$ 4,50 bilhões (CFEM), com destaque para a região Norte com R\$ 2,24 bilhões, seguida pela região Sudeste com R\$ 1,90 bilhões e em terceiro a região Centro-Oeste com R\$ 198,12 milhões. Entre os principais estados produtores, destaca-se o Pará com R\$ 2,19 bilhões (97% da arrecadação da região Norte), Minas Gerais com R\$ 1,83 bilhões (40% nacional) e Goiás com R\$ 105,85 milhões de arrecadação de CFEM.

Entre os 133 municípios mineradores selecionados, com arrecadação superior a R\$ 1 milhão, um total de 19 municípios se destacam com arrecadação superior a R\$ 30 milhões nos estados do Pará e Minas Gerais, conforme apresenta a Tabela 2, com a quantidade de títulos minerários ativos por município, CFEM arrecadada (em milhões de reais), principal substância produzida, as taxas de incidência municipal da Covid-19 e a variação do estoque de empregos, totais e na indústria extrativa mineral, em 2020.

Tabela 2. Incidência de Covid-19 e variação de empregos nos maiores municípios mineradores brasileiros.

Município	Títulos	CFEM (x 10 <sup>6</sup> R\$)	Principal substância	Taxa Covid-19	Varição Empregos Total	Varição Empregos Extrativa
PARAUPEBAS - PA	10	R\$ 1.156,13	Ferro	<b>10,17%</b>	9,41 %	4,90 %
CANAÃ DOS CARAJÁS - PA	2	R\$ 706,06	Ferro	<b>9,74%</b>	6,72 %	6,73 %
CONGONHAS - MG	5	R\$ 284,15	Ferro	1,48%	4,48 %	-2,78 %
ITABIRA - MG	7	R\$ 241,07	Ferro	1,75%	1,55 %	1,27 %
NOVA LIMA - MG	10	R\$ 197,80	Ferro	<b>2,94%</b>	-2,85 %	3,44 %
CONCEIÇÃO DO MATO DENTRO - MG	2	R\$ 180,90	Ferro	<b>3,65%</b>	15,59 %	0,43 %
SÃO GONÇALO DO RIO ABAIXO - MG	7	R\$ 160,03	Ferro	1,54%	4,40 %	-1,48 %
MARABÁ - PA	19	R\$ 134,10	Cobre	<b>2,67%</b>	0,37 %	-2,32 %
ITABIRITO - MG	17	R\$ 106,90	Ferro	<b>3,77%</b>	12,95 %	2,91 %
MARIANA - MG	14	R\$ 83,09	Ferro	<b>3,07%</b>	6,25 %	0,71 %
BRUMADINHO - MG	24	R\$ 72,62	Ferro	2,34%	3,89 %	-1,39 %
BELO VALE - MG	13	R\$ 59,18	Ferro	0,99%	0,91 %	5,58 %
ITATIAIUÇU - MG	10	R\$ 57,88	Ferro	2,40%	13,60 %	5,52 %
CATAS ALTAS - MG	2	R\$ 53,70	Ferro	0,89%	1,36 %	-1,06 %
PARACATU - MG	9	R\$ 53,16	Ouro	1,72%	5,21 %	-0,99 %
PARAGOMINAS - PA	3	R\$ 38,89	Bauxita	<b>2,62%</b>	0,29 %	6,30 %
ORIXIMINÁ - PA	2	R\$ 36,74	Bauxita	<b>5,42%</b>	3,32 %	4,77 %
RIO PIRACICABA - MG	3	R\$ 36,61	Ferro	1,43%	4,30 %	1,23 %
CURIONÓPOLIS - PA	2	R\$ 36,35	Ferro	<b>6,96%</b>	0,75 %	14,93 %

Fonte: ANM (2019); MS (2020); IBGE (2020); IBGE (2017); PDET (2020).

Parauapebas e Canaã dos Carajás são responsáveis por 80,94% do total de arrecadação de CFEM da Amazônia Legal e 41,34% do total de CFEM arrecadado em todo o Brasil no ano de 2019 (ANM, 2019). Estão destacadas as taxas de incidência de Covid-19 consideradas altas (acima de 2,5%). No ranqueamento das taxas de incidência dos municípios brasileiros, Parauapebas está em 10<sup>a</sup> lugar e Canaã dos Carajás na 12<sup>a</sup> posição entre 5.563 municípios, onde se observou a manutenção de empregos na indústria extrativa mineral durante a pandemia. Também se destaca a taxa de Covid-19 de Oriximiná (PA) e Curionópolis (PA), que registraram crescimento nos empregos do setor. Em Minas Gerais, Itabirito, com 3,77% de incidência, e Conceição do Mato Dentro, com 3,65%, também elevaram o estoque de empregos na indústria extrativa durante a pandemia, e apresentam uma taxa de incidência de Covid-19 considerada alta (entre 2,5% e 5,0%), ocupando, respectivamente, a 7<sup>a</sup> e 8<sup>a</sup> posição do ranking da Covid-19 no estado de Minas Gerais.

Em relação aos demais municípios dos estados de Pará e Minas Gerais com arrecadação de CFEM entre R\$ 1 e 30 milhões em 2019, foram identificados 42 municípios, entre eles 34 são de Minas Gerais e 8 são do Pará, sobre os quais está apresentada a Tabela 3, que destaca os municípios com taxa considerada alta ou muito alta.

Tabela 3. Incidência de Covid-19 e variação de empregos nos municípios com arrecadação entre R\$ 1 e 30 milhões nos estados do Pará e Minas Gerais.

Município	Títulos	CFEM (x 10 <sup>6</sup> R\$)	Principal substância	Taxa Covid-19	Varição Empregos Total	Varição Empregos Extrativa
JURUTI - PA	3	R\$ 24.06	Alumínio	3,00%	15,83%	9,52%*
ITAITUBA - PA	343	R\$ 20.27	Ouro	5,71%	5,82%	6,38%
VAZANTE - MG	9	R\$ 7.17	Zinco	2,64%	1,03%	-2,82%
NOVO PROGRESSO - PA	7	R\$ 1.77	Ouro	3,19%	-3,76%	47,22%
TUCUMÃ - PA	1	R\$ 1.22	Ouro	5,82%	-13,10%	0,0%

\* Variação no estoque de empregos na Indústria de Transformação.

Fonte: ANM (2019); MS (2020); IBGE (2020); IBGE (2017); PDET (2020).

Entre os 42 demais municípios do Pará e de Minas Gerais, os 5 municípios apresentados na tabela 3 possuem taxa de incidência municipal de Covid-19 considerada alta ou muito alta (entre 2,5% e 5,0% ou acima de 5,0%). Estes municípios registram expressivo crescimento no estoque de empregos em 2020, com destaque para Novo Progresso (PA) que cresceu 47,22% de janeiro a agosto de 2020. Juruti, devido as características da produção de alumínio, associadas à indústria de transformação mineral, não estão contabilizados empregos na indústria extrativa, e foi avaliada a indústria de transformação, que cresceu 9,52%. Destaca-se ainda que Itaituba e Juruti, no Pará, ocupam a 7<sup>a</sup> e 8<sup>a</sup> posição no ranking por faixa populacional por Covid-19, entre 144 municípios do estado, e todos os municípios apresentados do estado do Pará superam a média estadual de 2,49%.

Em Minas Gerais, apenas 4 municípios do estado apresentam taxa de incidência considerada muito alta, e a média estadual é de 1,19%, inferior à média nacional de 2,06% e da região Sudeste com 3,93%. Nos demais municípios da região Sudeste, excetuando-se Minas Gerais, verifica-se grande diversificação de atividades econômicas e menor destaque para a indústria extrativa no Valor Agregado Bruto municipal, entre as atividades econômicas relevantes e que se mantiveram em operação durante a pandemia.

Na região Sudeste (exceto Minas Gerais), apenas Cajati (SP) entre os 11 municípios mineradores selecionados, apresenta taxa de incidência de 5,22%, ocupando a 8<sup>a</sup> posição no ranking da região Sudeste, 3<sup>a</sup> no ranking de São Paulo e a 2<sup>a</sup> entre 120 municípios na mesma faixa populacional estadual. Verificou-se a manutenção de empregos na indústria extrativa mineral (variação de 0,07%), contudo se um crescimento de empregos totais de 19,04%. Entre os demais municípios, verifica-se que 9 municípios possuem taxa de incidência considerada moderada (entre 1,0 e 2,5%) e Analândia (SP) com 0,68%, taxa considerada baixa (inferior a 1%).

Na região Sul, 4 municípios se destacam entre os 10 municípios selecionados com arrecadação de CFEM superior a R\$ 1 milhão, conforme apresenta a tabela 4. Na região Sul também se verificou diversificação de atividades econômicas nestes municípios, o que revelou 4 municípios selecionados que apresentam taxa inferior à média de incidência da região Sul (1,67%) e 2 municípios apresentam taxa moderada, Campo Largo (PR) com 2,05% e Içara (SC) com 2,36%. Na Tabela 4 estão os 4 municípios mais destacados em relação a Covid-19.

Tabela 4. Incidência de Covid-19 e variação de empregos nos municípios selecionados da região Sul.

Município	Títulos	CFEM (x 10 <sup>6</sup> R\$)	Principal substância	Taxa Covid-19	Varição Empregos Total	Varição Empregos Extrativa
TREVISO - SC	7	R\$ 5,51	Carvão	2,60%	0,80%	0,10%
RIO BRANCO DO SUL - PR	44	R\$ 3,11	Calcário	2,54%	-4,34%	-1,13%
ADRIANÓPOLIS – PR	4	R\$ 1,09	Calcário	2,92%	-1,51%	-1,49%
LAJEADO - RS	9	R\$ 1,05	Água	3,69%	-2,07%	0,0%

Fonte: ANM (2019); MS (2020); IBGE (2020); IBGE (2017); PDET (2020).

Na Região Sul destaca-se a produção extrativa mineral de Carvão e de calcário e os municípios acima apresentados, que detêm uma taxa de incidência considerada alta (entre 2,5 e 5,0%), não estão entre os mais afetados por estado ou na região Sul. Contudo, verificou-se que no ranking entre dos municípios por faixa populacional estadual, os municípios selecionados ocupam as primeiras posições, revelando um padrão observado em outras regiões, onde municípios de pequeno à médio porte tem sido, em geral, mais afetados.

Na região Nordeste, 20 municípios mineradores foram selecionados, entre os quais se destaca a produção de ouro, gemas e minerais não-metálicos. Entre os municípios com arrecadação acima R\$ 2 milhões, 12 entre os 20 avaliados, apresentam as indústrias extrativas ou de transformação como as principais atividades econômicas. Entre os 20 municípios, 15 apresentam taxa média de incidência inferior à média da região Nordeste (2,19%), entre os demais, os municípios com taxa de incidência considerada alta ou muito alta se encontram apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Incidência de Covid-19 e variação de empregos nos municípios selecionados da região Nordeste.

Município	Títulos	CFEM (x 10 <sup>6</sup> R\$)	Principal substância	Taxa Covid-19	Varição Empregos Total	Varição Empregos Extrativa
ROSÁRIO DO CATETE - SE	1	R\$ 5,82	Silvinita	2,87%	1,13%	35,29%
MATARACA – PB	3	R\$ 3,10	Zirconita	2,56%	8,43%	-37,58%
MACEIÓ – AL	12	R\$ 1,68	Água	2,63%	-3,11%	-5,56%
PITIMBU - PB	3	R\$ 1,05	Calcário	3,36%	5,79%	1,59%

Fonte: ANM (2019); MS (2020); IBGE (2020); IBGE (2017); PDET (2020).

Entre os municípios destacados, verifica-se Maceió, capital de Alagoas, que é responsável por uma grande participação na produção de água mineral, e apresenta taxa alta de incidência, contudo por deter grande diversificação econômica, não pode ser considerado um município minerador potencialmente impactado no setor de mineração. Contudo, nos 3 demais municípios que apresentam pequena população e expressiva participação do setor extrativo mineral entre as atividades econômicas, apresentam-se taxas de incidência que estão entre as 50 maiores, segundo ranking por estado, e que devem ser melhor monitorados e controlados por medidas de enfrentamento mais eficazes no transcorrer da pandemia.

A seguir está apresentada na tabela 6 os municípios que mais se destacam da região Centro-Oeste, em relação a taxa alta ou muito alta de incidência de Covid-19, entre os 24 municípios mineradores selecionados.

Tabela 6. Incidência de Covid-19 e variação de empregos nos municípios selecionados da região Centro-Oeste.

Município	Títulos	CFEM (x 10 <sup>6</sup> R\$)	Principal substância	Taxa Covid-19	Varição Empregos Total	Varição Empregos Extrativa
CORUMBÁ - MS	11	R\$ 23,87	Ferro	2,97%	-2,72%	-0,17%
OUIDOR - GO	4	R\$ 11,37	Fosfato	2,64%	-2,73%	-4,20%
LADÁRIO - MS	3	R\$ 8,63	Manganês	2,82%	2,68%	0,0%
NOBRES - MT	44	R\$ 7,82	Calcário	2,58%	2,87%	17,91%
PEIXOTO DE AZEVEDO - MT	55	R\$ 6,34	Ouro	3,52%	1,31%	3,50%
NOSSA SENHORA DO LIVRAMENTO - MT	92	R\$ 3,81	Ouro	3,54%	6,20%	108,22%
PONTES E LACERDA - MT	12	R\$ 3,44	Ouro	2,91%	4,01%	15,59%
MATUPÁ - MT	44	R\$ 2,99	Ouro	3,93%	-3,19%	20,69%
BRÁSILIA - DF	25	R\$ 1,98	Calcário	5,86%	-2,67%	0,91%
VILA PROPÍCIO - GO	6	R\$ 1,40	Dolomito	2,63%	7,21%	-1,61%
PORTO ESPERIDIÃO - MT	4	R\$ 1,11	Ouro	4,02%	-1,58%	-6,87%

Fonte: ANM (2019); MS (2020); IBGE (2020); IBGE (2017); PDET (2020).

Conforme ilustra a Tabela 6, um total de 11 municípios tem destaque entre os 24 municípios selecionados do Centro-Oeste, onde se verificou, em geral, uma manutenção do estoque de empregos na indústria extrativa, com alguns municípios em que ocorreu expressivo crescimento: Nossa Senhora do Livramento (MT) com 108,22%, Matupá (MT) com 20,69%, Nobres (MT) com 17,91% e Pontes e Lacerda (MT) com 15,59%. Entre estes municípios, 5 estão acima da média de incidência do Centro-Oeste (3,09%), com destaque para Brasília que ocupa a 5ª posição no ranking regional.

Na região Norte (exceto Pará) 7 municípios possuem CFEM superior a R\$ 1 milhão em 2019 e apresentam taxa de incidência considerada alta ou muito alta, conforme apresenta a Tabela 7.

Tabela 7. Incidência de Covid-19 e variação de empregos nos municípios selecionados da região Norte.

Município	Títulos	CFEM (x 10 <sup>6</sup> R\$)	Principal substância	Taxa Covid-19	Varição Empregos Total	Varição Empregos Extrativa
PEDRA BRANCA DO AMAPARI - AP	2	R\$ 15,95	Ouro	15,70%	-1,43%	0,81%
PRESIDENTE FIGUEIREDO - AM	4	R\$ 8,96	Cassiterita	5,65%	6,77%	1,67%
VITÓRIA DO JARI - AP	2	R\$ 3,59	Caulim	15,35%	2,31%	-12,00%
ARIQUEMES - RO	33	R\$ 3,51	Cassiterita	4,62%	-2,44%	-2,83%
PORTO VELHO - RO	87	R\$ 3,03	Ouro	5,35%	-1,84%	6,74%
XAMBIOÁ - TO	5	R\$ 1,34	Calcário	7,16%	5,28%	28,07%

Fonte: ANM (2019); MS (2020); IBGE (2020); IBGE (2017); PDET (2020).

A região Norte é a região brasileira mais afetada pela pandemia, devido as suas condições geográficas de densidade e concentração populacional, e de infraestrutura municipal com menor diversificação de atividades econômicas municipais. Verifica-se nos municípios ilustrados taxas de Covid-19 muito altas e superiores a taxa média da região Norte (3,14%). Os municípios selecionados do Amapá, Pedra Branca do Amapari e Vitória do Jari, ocupam, respectivamente a 3ª e 4ª posição no ranking brasileiro. Observa-se que os 2 primeiros no ranking também são da região Norte, entre eles o município de Jacareacanga (PA), maior taxa de Covid-19 municipal nacional, que possui arrecadação de CFEM de R\$ 0,98 milhões, com destaque para a produção de ouro.

## 5. Conclusão

O levantamento das taxas de incidência de Covid-19 nos 133 maiores municípios mineiros brasileiros destacou os municípios apresentados neste trabalho, que apesar de estarem inseridos em condições regionais e culturais específicas, com diferentes condições de infraestrutura e diversificação econômica, podem ser considerados os municípios mineiros mais afetados pela pandemia, que pode também impactar a mineração, o que sugere que estes municípios devem ser monitorados e também alvo de políticas de enfrentamento mais eficazes para controlar a Covid-19 e garantir a manutenção da atividade extrativa mineral.

## 6. Agradecimentos

Este trabalho é fruto de intensa articulação dos pesquisadores do grupo NETMIN e participantes externos envolvidos. Um agradecimento à nova direção do CETEM, todos do grupo NETMIN, em especial aos colegas Monica Monnerat e Geraldo Góes (IPEA) e ao coordenador José Antônio Sena.

## 7. Referências Bibliográficas

- ANM – Agência Nacional de Mineração. Anuário Mineral Brasileiro - Principais substâncias metálicas 2020. Ano base: 2019. Brasília: ANM, 2020.
- ANM. Sistema de Arrecadação da CFEM. [online]. 2019.
- BRASIL. Lei nº 13.979, de 6 de fevereiro de 2020. Brasília: Presidência da República. 2020a.
- BRASIL. Decreto nº 10.282, de 20 de março de 2020. Brasília: Presidência da República. 2020b.
- BRASIL. Decreto nº 10.329, de 28 de abril de 2020. Brasília: Presidência da República. 2020c.
- BRASIL. Lei nº 13.540, de 18 de dezembro de 2017. Brasília: Senado Federal. 2017.
- BRASIL. Lei Complementar nº 124, de 3 de janeiro de 2007. Brasília. 2007.
- CAGED – Cadastro Geral de Empregados e Desempregados. Ministério do Trabalho. 2019.
- FERNANDES, F.R.C. & ARAUJO, E.R. Mineração no Brasil: crescimento econômico e conflitos ambientais. In: Conflitos ambientais na indústria mineira e metalúrgica. Rio de Janeiro: CETEM/CICP, 2016.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Estimativa populacional municipal. SIDRA/IBGE. 2020.
- IBGE. Produto Interno Bruto dos Municípios. [online]. SIDRA/IBGE. 2017.
- MME – Ministério de Minas e Energia. Portaria nº 135/GM, de 28 de março de 2020. Brasília: MME. 2020.
- MS – Ministério da Saúde. Notas metodológicas. [online]. Painel Coronavírus. 2020.
- MS. Painel Coronavírus. [online]. 2020. Disponível em: <<https://covid.saude.gov.br/>>. Acesso em: 9 Jul. 2020.
- PDET – Programa de Disseminação das Estatísticas de Trabalho. Novo CAGED. Painel de Informações do Novo CAGED. Ministério do Trabalho. 2020.

# **Fluxo e inventário do ciclo de vida da aplicação das rochas ornamentais na construção civil**

## **Flow and life cycle inventory of ornamental rocks application in 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**

O trabalho identifica o fluxo e os inventários do ciclo de vida dos produtos a base de granito, considerando a reciclagem dos resíduos de processamento e dos resíduos da construção civil e demolição contendo esses materiais. Foi realizada uma revisão bibliográfica e seguiu-se o escopo da metodologia de Avaliação do Ciclo de Vida baseada na norma ISO14040. Os inventários selecionados foram de pesquisas desenvolvidas na Itália, Espanha e Brasil. A maior quantidade de dados fornecidos nos inventários foi para o cenário da Itália seguido pelo Brasil e finalmente pela Espanha. O avanço tecnológico no ciclo de vida radica nas operações de processamento dos blocos de granito. Pelo contrário, a produção de agregados reciclados ainda se mantém em uma constante tecnológica. O processamento das rochas de granito consomem mais matérias-primas e insumos quando comparado com a produção de agregados reciclados. Aparentemente os maiores consumos seriam para Itália, Espanha e Brasil correlativamente. Igualmente, as maiores quantidades de co-produtos e resíduos do processamento das rochas estariam na Espanha e Itália e referente à produção de agregados reciclados estariam no Brasil.

**Palavras chave:** Rochas Ornamentais, Construção Civil, Inventário do Ciclo de Vida.

### **Abstract**

This work identifies the flow and life cycle inventories of granite products, considering the recycling of processing waste and construction and demolition waste containing these materials. A bibliographic review was carried out and the scope of the Life Cycle Assessment Methodology based on the ISO14040 standard was followed. The selected inventories were from research in Italy, Spain and Brazil. The greatest amount of data in the inventories was for the scenario of Italy followed by Brazil and Spain. Technological advancement in the life cycle lies in granite block processing operations. On the contrary, the recycled aggregates production is still in a constant technological state. The granite rocks processing consumes more raw materials and supplies when compared to the recycled aggregates production. Apparently the biggest consumption would be for Italy, Spain and Brazil correlatively. Likewise, the largest quantities of co-products and waste from the rocks processing would be in Spain and Italy and from the recycled aggregates production would be in Brazil.

**Key words:** Ornamental Stone, Civil Construction, Life Cycle Inventory.

## 1. Introdução

O Brasil se destaca por estar dentro dos 10 países produtores e exportadores de rochas ornamentais, sendo o setor da construção civil o principal destinatário desses produtos (ABIROCHAS, 2018). A maior parte das atividades de lavra e beneficiamento primário concentram-se em arranjos produtivos no sudeste do país, destacando-se a produção de mármore e granitos no Espírito Santo e a concentração de marmorarias no São Paulo (ABIROCHAS, 2018). Os diversos produtos acabados, devido suas peculiaridades e propriedades, são usados como material de construção e na ornamentação urbana (CETEM, 2014a). Juntamente com outros materiais de construção, as rochas ornamentais são reconhecidamente responsáveis por impactos ambientais significativos, devido às matérias-primas retiradas da terra e à grande quantidade de recursos empregados na extração, processamento, transporte e instalação dos diversos produtos e no seu descarte final como material pós-consumo (BIANCO; BLENGINI, 2019).

## 2. Objetivos

Identificar o fluxo operativo e comparar os inventários do ciclo de vida dos produtos de granito.

## 3. Material e Métodos

Nesse primeiro momento escolheu-se pesquisar os produtos em base de granito. Foi realizada uma revisão da literatura nacional e internacional para compreensão do ciclo de vida desses produtos nos setores de rochas ornamentais e da construção civil. O escopo do trabalho seguiu a metodologia da Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) segundo a norma ISO 14.040 (ABNT, 2014). A ACV é uma ferramenta que permite examinar potenciais impactos ambientais ao longo da vida dos produtos, desde a extração de recursos naturais, passando pela fabricação, distribuição, consumo e descarte ou tratamento final como resíduos sólidos. O Inventário do Ciclo de Vida (ICV) envolve a coleta de dados primários e/ou secundários e os procedimentos de cálculo para quantificar os fluxos de entradas e de saídas dos produtos em análise (EC, 2019; SILVESTRE et al., 2014).

Os trabalhos de Bianco e Blengini (2019), Mendoza et al. (2014) e Gadioli et al. (2020) permitiram mapear as operações e conhecer os ICVs dos produtos de granito. Com os alcances de Leite et al. (2018) e Rana et al. (2016) identificou-se que os resíduos gerados na produção, instalação, manutenção e demolição desses produtos podem ser reciclados e usados novamente na construção civil. Os artigos de Ocharán et al. (2019), Borghi et al. (2018), Ghanbari et al. (2018), Rosado et al. (2017) e Mercante et al. (2012) auxiliaram na identificação das operações e dos ICVs da produção de agregados reciclados a partir dos resíduos da construção e demolição (RCD).

Os ICVs selecionados foram de pesquisas na Itália, Espanha e Brasil. As entradas foram as matérias-primas e insumos e as saídas foram os produtos, co-produtos e resíduos sólidos. As informações e dados apresentados pretendem explicar como seria o ciclo de vida dos produtos a base de granito considerando, principalmente, sua reciclagem como agregados reciclados.

#### 4. Resultados e Discussões

A Figura 1 apresenta o ciclo de vida das chapas e lajes de granito considerando os setores de rochas ornamentais e da construção civil.

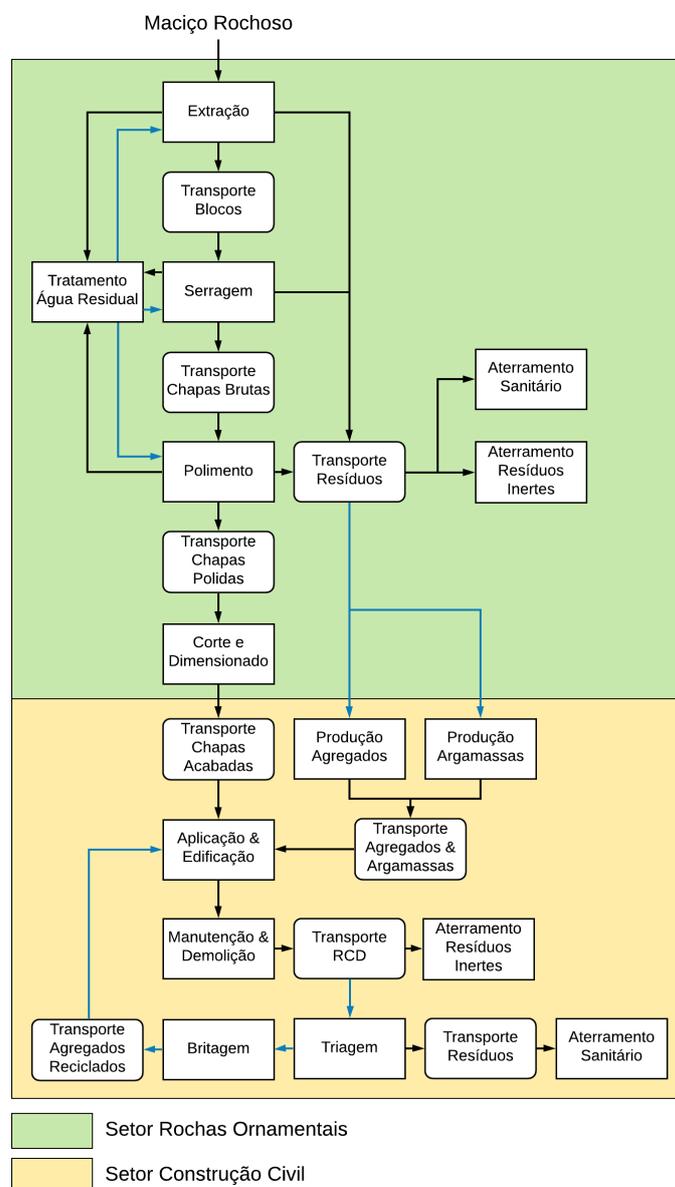


Figura 1. Fluxo do ciclo de vida das chapas e lajes de granito usados na construção civil.

Todo inicia com as fases de extração dos blocos de rochas ornamentais a base de granito desde o maciço rochoso, continuando com a serragem, acabamento e dimensionado dos produtos finais que serão instaladas em diversas edificações. A água residual usada nas fases de extração e serragem é tratada para ser reaproveitada e a lama (BIANCO, 2018; CETEM, 2014b). As lamas, retalhos e aparas gerados nessas fases e no polimento e corte/dimensionado podem ser reciclados para produção de argamassas, tijolos, telhas e agregados a serem usados na construção civil (LEITE et al., 2018; RANA et al., 2016). Instalados os produtos a base de granito, são mantidos, remodelados e/ou retirados ou demolidos. Isso gera RCD que podem triados e

britados para produzir agregados reciclados (OCHARAN et al., 2019; GHANBARI et al., 2018; ROSADO et al., 2017; RANA et al., 2016). Quando os resíduos não pudessem ser reaproveitados ou reciclados, são destinados para o aterramento de resíduos inertes ou aterramento sanitário e os efluentes são encaminhados para estações de tratamento. No pior dos cenários, esses resíduos e efluentes são armazenados ou jogados em áreas a céu aberto.

Os ICVs dos produtos de granito foram coletados e processados a partir dos dados de diversas empresas na Itália, Espanha e Brasil. Os produtos finais foram 1 m<sup>2</sup> de chapas de granito para os casos de Itália e Brasil e 1m<sup>2</sup> de lajes caso da Espanha. Nos três países são usadas operações dinâmicas na extração dos blocos de rochas ornamentais, destacando-se a utilização de máquinas com fio diamantado. Igualmente na fase de serragem são usados principalmente máquinas com teares multilâminas para obtenção das chapas de granito. Adicionalmente na Itália são usadas máquinas com disco diamantado e, junto com o Brasil, também são utilizados teares multifo diamantado. Na Espanha é usado serras com disco de diamantes no corte final para obtenção das lajes.

Os dados dos ICVs do tratamento dos RCDs e produção de agregados reciclados foram coletados e calculados de diversas empresas recicladoras em Itália e Espanha. No caso do Brasil, esses dados provêm de um estudo de caso considerando uma única recicladora. Os produtos finais correspondem a 0,994 t, 0,82 t e 1 t de agregados reciclados para os casos de Itália, Espanha e Brasil respectivamente. Nos três países as operações unitárias são as mesmas. Inicialmente são realizadas a seleção manual e magnética para separar os RCDs inertes dos materiais recicláveis e não desejados ou rejeitos, posteriormente são encaminhados para os britadores e peneiras a fim de obter diversos agregados reciclados. A diferença tecnológica está no uso de máquinas britadoras móveis na Itália e Espanha.

Nas Tabelas 1 e 2 se apresentam os comparativos dos Inventários do Ciclo de Vida dos produtos a base de granito de Itália, Espanha e Brasil encontrados na literatura.

Tabela 1. Comparativo de ICVs da produção dos produtos a base granito.

<b>Entradas &amp; Sidas</b>	<b>Autot País Ano Publicação</b>	<b>Unidade</b>	<b>Bianco e BlenginItália 2019</b>	<b>Mendoza, et al. Espanha 2014</b>	<b>Castro, et al. Brasil 2020</b>
			<b>Quantidade</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Quantidade</b>
<i>Matérias-Primas e Insumos</i>					
Eletricidade		kWh	22,78	28,30	11,22
Diesel		l	0,84	0,65	0,43
Água		l	53,63	103	30,93
Haste		kg	0,0292	-----	0,0078
Pólvora		kg	0,006	-----	0,005
Corda detonante		kg	0,0027	-----	0,0015
Detonador		pcs	0,0072	-----	-----
Estopim		m	0,0088	-----	-----
Explosivos		kg	-----	0,02	-----
Aço - Cabo de aço		kg	-----	0,05	0,02
Óleo e graxa		kg	-----	0,04	-----
Cunha		kg	-----	-----	0,0011

\* Os valores e cálculos foram realizados a partir dos dados publicados por esses autores e de outras informações secundárias.

Tabela 1. Comparativo de ICVs da produção dos produtos a base granito (continuação).

	Autor País Ano Publicação	Unidade	Bianco e Blengini Itália 2019	Mendoza, et al. Espanha 2014	Castro, et al. Brasil 2020
<b>Entradas &amp; Saídas</b>					
<i>Matérias-Primas e Insumos</i>					
Cones bits		kg	----	----	0,0019
ANFO		kg	----	----	0,0081
Lubrificante		l	----	----	0,03
Fio diamantado*		m - kg	0,0775 m	----	0,0172 kg
Disco diamantado		pcs	0,0051	----	----
Lâminas de aço		kg	2,2	4,04	0,61
Granalha		kg	1,67	----	1,11
Cal		kg	1,34	1,21	0,55
Bentonita		kg	----	----	0,26
Floculante		kg	0,0001	0,02	----
Abrasivo metálico		pcs	0,39	----	----
Abrasivo de resina*		pcs - kg	0,052 pcs	0,095 kg	0,005 kg
Outros abrasivos		kg	----	----	0,053
Resina		kg	----	----	0,08
Malha de fibra de vidro		kg	----	----	0,43
Gás natural		kg	----	----	0,03
<i>Produtos, Co-produtos e Resíduos</i>					
Chapas polidas e lisas		m2	1	1	1
Co-produtos de rocha		kg	149,91	85,80	----
Resíduos sólidos		m3 - kg	0,0115 m3	2,55 kg	----
Lama de resíduos		kg	46	48,30	----
Sucata de aço		kg	0,6135	----	----
Pó		kg	0,742	4,75	----
Água residual		kg	----	85,20	----

\* Os valores e cálculos foram realizados a partir dos dados publicados por esses autores e de outras informações secundárias.

Tabela 2. Comparativo de ICVs do tratamento dos RCD e produção de agregados reciclados.

	Autor País Ano de Publicação	Unidade	Borghetti et al. Itália 2018	Mercante et al. Espanha 2012	Rosado et al. Brasil 2017
<b>Entradas &amp; Saídas</b>					
<i>Matérias-Primas e Insumos</i>					
RCD		t	1	1	1,25
Eletricidade		kWh	1,13	2,06	1,77
Diesel		l	0,89	0,62	0,53
Lubrificante		kg	----	----	0,008
Água		l	1,56	1	0,8
<i>Produtos, Co-produtos e Resíduos</i>					
Agregados reciclados		t	0,994	0,82	1
Outros materiais recicláveis		t	0,004536	0,03	0,02875
Rejeitos		t	0,001464	0,15	0,22125

As diferenças nos valores apresentados na Tabela 1 e 2 devem-se pela distribuição e representatividade das tecnologias usadas em cada país, sobretudo na produção de chapas e lajes de granito. Os cálculos dos dados publicados pelos autores partiram de fontes primárias e foram complementados com bases de dados dos Softwares de ACV e da literatura correlata.

No contexto dos produtos a base de granito, nota-se que os consumos de eletricidade e água são maiores no caso da Espanha (28,30 kWh, 103 l) e menores no Brasil (11,23 kWh, 30,93 l). O consumo de diesel é maior na Itália (0,84 l) e menor no Brasil (0,43 l). O consumo de aço, principalmente em lâminas, termina sendo maior na

Espanha (4,09 kg) e os consumos de hastes, pólvora, corda detonante, granalha e cal são maiores no cenário da Itália (0,0292 kg, 0,0066 kg, 0,0027 kg, 1,67 kg, 1,34 kg respectivamente). O consumo dos abrasivos de resina é maior na Espanha (0,0948 kg) e, especificamente, na Itália, os registros indicam o consumo em peças sem fornecer maiores dados para a conversão a unidades mássicas. Da mesma forma não foi possível comparar os consumos dos fios diamantados por falta de especificações para os cálculos necessários. A maior quantidade de co-produtos e resíduos gerados foi para Espanha seguida pela Itália.

Para a produção de agregados reciclados, supondo-se a inclusão dos retalhos, aparas e RCD a base de granito, os consumos de água e diesel foram maiores na Itália (1,56 l, 0,89 l) e menores no Brasil (0,80 l, 0,53 l). No caso do consumo de eletricidade, o maior consumo foi na Espanha (2,06 kWh), seguido pelo Brasil (1,77 kWh) e Itália (1,13 kWh). A maior quantidade de co-produtos e resíduos gerados foi para Brasil (0,25 t) seguido pela Espanha (0,18 t) e Itália (0,01 t).

## **5. Conclusão**

Foi demonstrado que existem diversas fases e operações na aplicação dos produtos de granito na construção civil, contemplando a reciclagem dos retalhos do processamento e dos RCDs e o descarte final dos rejeitos gerados. Os IVCs apresentados foram representativos para ambos os setores produtivos. Os trabalhos de Itália e Brasil tiveram um maior número de dados e registros nos ICVs. A extração e beneficiamento das rochas de granito destacaram-se pelos consumos significativos de matérias-primas e insumos quando comparado com a produção de agregados reciclados a partir das aparas, retalhos e resíduos desses produtos. Aparentemente os maiores consumos estariam nos cenários da Itália, Espanha e Brasil correlativamente. Igualmente, ao parecer, as maiores quantidades de co-produtos e resíduos do processamento das rochas estariam na Espanha e Itália e referente à produção de agregados reciclados estariam no Brasil.

## **6. Agradecimentos**

Ao Núcleo Regional de Espírito Santo do CETEM por fornecer os documentos sobre o Inventário de Ciclo de Vida das chapas de granito e por ser parte da presente pesquisa. Ao CNPq e CETEM núcleo Rio de Janeiro pela bolsa concedida e apoio na pesquisa.

## **7. Referências Bibliográficas**

ABIROCHAS – Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais. O setor brasileiro de rochas ornamentais - 2018. Brasília – DF. Julho/2018.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. ISO 14.040:2014. Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Princípios e estrutura. 2014.

BIANCO, I; BLENGINI, G.A. Life Cycle Inventory of techniques for stone quarrying, cutting and finishing: Contribution to fill data gaps. Journal of Cleaner Production 225 (2019) 684 e 696.

BIANCO, I. Life Cycle Inventory of cutting technologies in the ornamental stone supply chain. Thesis - Doctoral Program in Environmental Engineering. Politecnico Di Torino. 2018. 221 p.

BORGHI, G.; PANTINI, S.; RIGAMONTI, L. Life cycle assessment of non-hazardous Construction and Demolition Waste (CDW) management in Lombardy Region (Italy). *Journal of Cleaner Production* 184 (2018) 815 – 825.

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. Tecnologia de rochas ornamentais: pesquisa, lavra e beneficiamento. Capítulo II. Tipos de rochas ornamentais e características tecnológicas. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI. 2014a.

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. Relatório de Inventário do Ciclo de Vida. Contratante da Validação: Centro Tecnológico do Mármore e Granito – CETEMAG. CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Núcleo Regional de Espírito Santo. 2014b.

EC – European Commission. EU Science Hub. International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook - General guide for Life Cycle Assessment - Provisions and Action Steps. Data de Publicação e Atualização: 12-09-2019.

GADIOLI, M. C.; CASTRO, N.; RIBEIRO, C.; BELLON, U. Life Cycle Inventory of Brazilian Natural Stones. *Key Engineering Materials*. ISSN: 1662-9795, Vol. 848, pp 109-118, 2020.

GHANBARI, M.; ABBASI, A. M.; RAVANSHADNIA, M. Production of natural and recycled aggregates: the environmental impacts of energy consumption and CO<sub>2</sub> emissions. *J Mater Cycles Waste Manag* (2018) 20:810–822.

LEITE, F. R. et al. Avaliação do ciclo de vida da produção de argamassas com resíduos de beneficiamento de rochas ornamentais (RBRO). In: Congresso Brasileiro sobre Gestão do Ciclo de Vida, 6, 2018, Brasília. Anais ... Brasília: Brasil. Associação Brasileira de Ciclo de Vida & Instituto Brasileiro de Informação em Ciência e Tecnologia, 2018.

MENDOZA, J. M.; FECED, M.; FEIJOO, G.; JOSA, A.; GABARRELL, X.; RIERADEVALL, J. Life cycle inventory analysis of granite production from cradle to gate. *Int J Life Cycle Assess* (2014) 19:153–165.

MERCANTE, I. T.; BOVEA, M. D.; IBÁÑEZ-FORÉS, V.; ARENA, A. P. Life cycle assessment of construction and demolition waste management systems: a Spanish case study. *Int J Life Cycle Assess* (2012) 17:232–241.

OCHARÁN, J.S.; LIMA, F. M. S.; LOVÓN, G. C. Avaliação do ciclo de vida da produção de agregados naturais e reciclados para a construção civil. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 28, 2019, Belo Horizonte. Anais... Belo Horizonte, Minas Gerais, Universidade Federal de Minas Gerais, 2019.

RANA, A.; KALLA, P.; VERMA, H. K.; MOHNOT, J. K. Recycling of dimensional stone waste in concrete: A review. *Journal of Cleaner Production* 135 (2016) 312 e 331.

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.

SILVESTRE J.D.; BRITO J. De; PINHEIRO M.D. Environmental impacts and benefits of the end-of-life of building materials - calculation rules, results and contribution to a “cradle to cradle” life cycle. *Journal of Cleaner Production*. 66 (2014) 37 – 45.

# **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 VALE S.A dam failure in Brumadinho-MG**

**Lillian Maria Borges Domingos**  
Bolsista PCI, Química Industrial MSc.

**Zuleica Carmem Castilhos**  
Supervisora, Bioquímica, D.Sc.

### **Resumo**

Dados primários e da literatura mostram que o rejeito disposto sobre o solo pelo rompimento da Barragem I, da VALE S.A, em Brumadinho contém teores de ferro, sílica, alumínio e manganês e partículas finas (de 10 a 100  $\mu\text{m}$ ), ultrafinas (de 10 a 1  $\mu\text{m}$ ) e coloidais (menor do que 1  $\mu\text{m}$ ). A inalação de partículas e sua consequente deposição nas vias respiratórias é um importante parâmetro de risco à saúde humana. Este trabalho apresenta o modelo conceitual de exposição ambiental humana a rejeitos de mineração de ferro pós-rompimento de barragem e os resultados preliminares de estimativa de deposição de partículas no pulmão por exposição inalatória utilizando MPPD Multiple-Path Particle Dosimetry Model. Após a seleção de valores para os parâmetros de entrada baseada em dados primários e de literatura, os resultados preliminares indicaram que a concentração, a densidade e o tamanho das partículas são fatores importantes para a deposição diferencial das partículas no sistema respiratório. Estas informações serão encaminhadas às instituições locais de Brumadinho como subsídio para discussões sobre os impactos ambientais do rompimento da Barragem 1, da VALE S.A.

**Palavras chave:** Palavras chave: Mineração de Ferro, Exposição Ambiental, Material Particulado, Inalação, MPPD.

### **Abstract**

Field work and literature data show that the tailings disposed on the soil by the failure of Dam I, by VALE SA, in Brumadinho, are rich on iron, silica, aluminum and manganese and fine particles (from 10 to 100  $\mu\text{m}$ ), ultrafine (from 10 at 1  $\mu\text{m}$ ) and colloidal (less than 1  $\mu\text{m}$ ). Particles inhalation and their consequent deposition in the airways is an important risk parameter for human health. This work presents the conceptual model of human environmental exposure to iron ore mining tailings after dam failure and the preliminary results of estimation of particle deposition in the lung by inhalation exposure using MPPD Multiple-Path Particle Dosimetry Model. After the selection of values for the input parameters based on primary data and literature, the preliminary results indicated that the concentration, the density and size of the particles are important factors for the differential deposition of the particles in the respiratory system. This information will be forwarded to local institutions in Brumadinho as a subsidy for discussions on the environmental impacts of the rupture of Dam I (VALE S.A).

**Key words:** 5 max Key words: Iron Mining, Environmental Exposure, Particulate matter, Inhalation, MPPD.

## 1. Introdução

A população da cidade de Brumadinho-MG vive atualmente uma incerteza relacionada aos possíveis impactos adversos à sua saúde devido à exposição ambiental crônica aos contaminantes oriundos do rompimento da barragem de rejeitos B1 da mina do Córrego do Feijão, da Vale S.A. Este desastre provocou ainda o rompimento de mais duas barragens, a B-IV e a B-IV-A, com a liberação para o meio ambiente de cerca de 12 milhões de m<sup>3</sup> de rejeitos. Estas três barragens eram classificadas como de risco baixo e com dano potencial alto. Esta tragédia ocorrida em 25 de Janeiro de 2019 causou a morte de 272 vidas humanas e 11 corpos ainda estão desaparecidos. Também causou a mortandade de fauna terrestre (silvestre e doméstica) e aquática e atingiu uma extensão de cerca de 250 ha. Efeitos ambientais e ecológicos crônicos estão ainda sendo avaliados (LOURENÇO e CASTILHOS, 2020; VERGÍLIO et al., 2020; FEAM, 2020).

A comunidade local precisa ter informações de fácil entendimento sobre os efeitos desta mudança no meio ambiente e de riscos associados à sua saúde. A Avaliação de Risco à Saúde Humana (ARSH) e Avaliação de Riscos Ecológicos (ARE) são metodologias que estruturam estas questões (USEPA, 1989).

Para a caracterização da fonte foram consultados estudos (GOMES, 2009; WOLFF, 2009) que caracterizam os rejeitos da Barragem I como predominantemente de partículas finas (de 10 a 100 µm), ultrafinas (de 10 a 1 µm) e coloidais (menor do que 1 µm). Esta característica de partículas muito pequenas dentro das barragens da Mina Córrego do Feijão é resultado do processo mineral onde o rejeito final, constituído predominantemente por partículas finas, era bombeado para a Barragem I (GOMES, 2009).

Este material sólido constituído de partículas finas, oriundo da Barragem I e também das outras duas barragens situadas à sua jusante, encontra-se agora disponível sobre o solo, soterrando o Ribeirão Ferro-Carvão até sua confluência com o rio Paraopeba. Nesta área encontram-se as comunidade tradicionais. A transferência deste material particulado fino para a atmosfera, por ação dos ventos, é um cenário realista e por isto, a via inalatória foi inserida no Modelo Conceitual de Exposição e deve integrar a ARSH.

A retenção de partículas inaladas no pulmão humano é um importante determinante de risco à saúde. Está associada ao aparecimento de problemas respiratórios. De particular preocupação são as partículas finas (<10µm), que são facilmente inaladas e atingem as mais profundas estruturas do sistema respiratório. Um determinante chave do risco para a saúde por exposição inalatória a partículas é a quantidade retida no pulmão após a inalação. Diversos aspectos físicos e fisiológicos influenciam o local onde as partículas de um determinado tamanho se depositam. Assim, o impacto do material particulado no sistema respiratório é feito pela análise de distribuição de partículas em estruturas pulmonares e da dose. O programa gratuito MPPD Multiple-Path Particle Dosimetry Model é uma ferramenta útil de última geração para estimar com precisão o local de deposição de partículas atmosféricas no sistema respiratório humano (MANOJKUMAR, 2019; FIGUEIRÊDO, 2018;).

## 2. Objetivos

O objetivo do trabalho é apresentar o modelo conceitual de exposição ambiental humana a rejeitos de mineração de ferro pós-rompimento de barragem e resultados preliminares de estimativa de deposição de partículas no pulmão por exposição inalatória utilizando o programa MPPD.

## 3. Material e Métodos

### 3.1 Modelo de Dosimetria de Partículas de Caminhos Múltiplos (MPPD) (Inputs)

O programa MPPD calcula a deposição e depuração de aerossóis monodispersos e polidispersos no trato respiratório de animais de laboratório e adultos e crianças (apenas deposição) para partículas que variam em tamanho de ultrafino (1 nm) a grosso (100 µm). Primeiramente foi realizado um estudo do programa para se conhecer todos os fatores de entrada (inputs) necessários e posteriormente, foram selecionados valores com base em dados primários e de literatura disponíveis.

### 3.2 Visita técnica à Estações de monitoramento de qualidade do ar em Brumadinho-MG

Em janeiro de 2020 foram visitadas três estações de monitoramento da qualidade do ar nas seguintes localidades: Córrego do Feijão, Parque Cachoeiras e no centro da cidade de Brumadinho. As estações monitoram partículas totais em suspensão (PTS), partículas inaláveis (PM10), partículas respiráveis (PM2,5), Segundo a FEAM (2020), além do monitoramento quantitativo, nas estações convencionais também serão realizadas análises químicas e morfológicas das partículas. Porém estes dados não estão disponíveis no site.

## 4. Resultados e Discussão

O Modelo Conceitual de Exposição humana a rejeitos de barragem de ferro pós-rompimento de barragem (Figura 1) foi concebido após a revisão bibliográfica das características físico-químicas e mineralógicas do rejeito e presença de população, após a caracterização da fonte, etapa 1 da avaliação de riscos à SH.

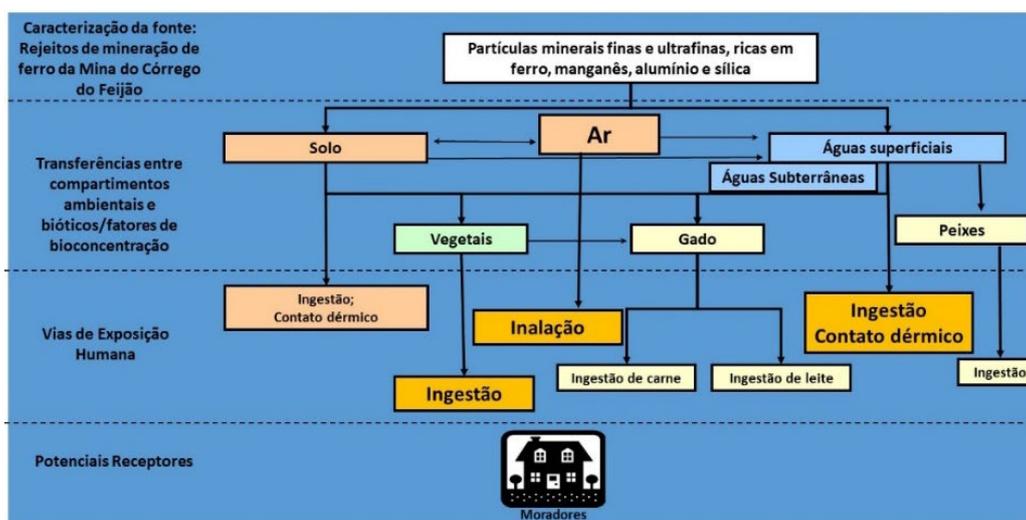


Figura 1. Modelo conceitual de Exposição Ambiental, em cenário pós-rompimento de barragem de ferro.

Os dados de entrada no MPPD são divididos em três etapas: morfologia das vias aéreas, propriedades das partículas e cenário da exposição. Para morfologia das vias aérea foi escolhida a da espécie humana e para a geometria do pulmão humano foi selecionada a de adulto jovem. Outros parâmetros são a capacidade residual funcional (FRC) que é definida como o volume do pulmão no final de uma expiração normal e o volume do trato respiratório superior (URT) que é o volume do trato respiratório da narina ou da boca até a faringe. A cavidade oral e as passagens nasais ocupam o mesmo volume. Como propriedades da partícula, a distribuição foi assumida como monodispersa (esféricas e com o mesmo diâmetro, podendo variar a densidade). Nos cenários foi escolhido o de exposição constante, onde a frequência respiratória e o volume corrente são fixados para determinada concentração de material particulado. Os valores de frequência respiratória, do volume do trato respiratório e do volume corrente seguem as recomendações do modelo. Finalmente, foi assumida somente exposição nasal.

A Tabela 1 apresenta os valores de entrada para o modelo MPPD.

Tabela 1. Valores de entrada para o modelo MPPD.

<b>Entrada</b>	<b>Valor</b>
Morfologia das vias aéreas	
Espécie/ Geometria	Humano, Age-specific Symmetric
FRC *	2792,57 ml
URT*	42,27 ml
Propriedades da partícula	
Densidade	1 g/cm <sup>3</sup> e 3,5 g/cm <sup>3</sup>
Diâmetro	2,5 µm e 10 µm
Forma	Esférica
Cenário de exposição	
Concentração	0,052 mg/m <sup>3</sup> (MP2,5) e 0,331 mg/m <sup>3</sup>
Frequência respiratória *	14/minute
Volume Tidal*	477,2
Fração respiratória*	0,5
Fração de pausa respiratória*	0
Tipo de respiração	Nasal

\*Valor sugerido do modelo; MP=Material Particulado

Para os valores de densidade da partícula foram considerados os determinados pelo método da EMBRAPA (TEIXEIRA et al.; 2017) na caracterização do material coletado na época do rompimento em três áreas afetadas (zona quente no Córrego do Feijão, Alberto Flores e Parque Cachoeiras) (LOURENÇO & CASTILHOS, 2019).

A média da densidade da partícula foi de 3,5 g/cm<sup>3</sup> (N= 15). Outra opção escolhida foi a sugerida no modelo, de 1g/cm<sup>3</sup>. Esta opção foi escolhida para avaliar a influência da densidade na deposição preferencial das partículas nos pulmões.

Devido a indisponibilidade de dados sobre a qualidade do ar na cidade de Brumadinho, até o momento desta publicação, a entrada de valores sobre concentração de material particulado (PM 2,5 e PM 10) foi realizada com os dados disponíveis de Barra Longa - MG no ano de 2016, sob o impacto do rompimento da Barragem de Fundão, de minério de ferro da Samarco/Vale S.A/HP Billiton. Foram utilizados dados do Relatório da campanha de monitoramento da qualidade do ar e meteorologia no mês de outubro/2016 em Barra Longa-MG (FUNDAÇÃO RENOVA, 2016).

Os resultados de deposição de partículas de diferentes diâmetros (2,5 µg e de 10 µg), de diferentes densidades (1,0 g/cm<sup>3</sup> e 3,5 g/cm<sup>3</sup>) e em distintas estruturas do sistema respiratório humano gerados pelo programa MPPD são apresentados na Tabela 2.

Os resultados gerados pelo programa MPPD mostram que para partículas de 2,5 µm com uma concentração de 0,052 mg/m<sup>3</sup> e densidade 1,0 g/cm<sup>3</sup> é verificado que a fração de deposição na região da cabeça do pulmão (0,4094) é similar à deposição no pulmão (0,3120), sendo a região a região traqueo-bronquial com o menor nível de deposição (0,0500).

Tabela 2. Resultados de fração depositada de partículas.

Parâmetros	Total	Fração depositada		
		Cabeça do Pulmão	Região traqueo-bronquial	Pulmão
Deposição de partículas de 2,5 µm com uma concentração de 0,052 mg/m <sup>3</sup> e densidade 1,0 g/cm <sup>3</sup> para a região pulmonar.	0,7714	0,4094	0,0500	0,3120
Deposição de partículas de 2,5 µm com uma concentração de 0,052 mg/m <sup>3</sup> e densidade 3,5 g/cm <sup>3</sup> para a região pulmonar.	0,9580	0,7025	0,0631	0,19230
Deposição de partículas de 10 µm com uma concentração de 0,331 mg/m <sup>3</sup> e densidade 3,5 g/cm <sup>3</sup> .	0,7684	0,7647	3,7x 10 <sup>3</sup>	3,2 x10 <sup>-6</sup>

Para partículas de 2,5 µm com uma concentração de 0,052 mg/m<sup>3</sup> e densidade 3,5 g/cm<sup>3</sup> observa-se maior fração de deposição na região da cabeça do pulmão (0,7025), seguida pela região do pulmão (0,19230) e a região traqueo-bronquial com menor nível de deposição (0,0631).

O incremento de densidade em MP 2,5 causa maior deposição (0,7714 e em 0,9580 para as densidades de 1,0 g/cm<sup>3</sup> e 3,5 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente) e maior fração na cabeça do pulmão, mas mantem frações similares às observadas para a menor densidade, nas regiões do pulmão e traqueo-bronquial.

Para as partículas de 10 µm com uma concentração de 0,331 mg/m<sup>3</sup> e densidade 3,5 g/cm<sup>3</sup>, verifica-se nos resultados de fração de deposição, a tendência de deposição quase exclusivamente na região da cabeça do pulmão (0,7647), seguida por frações quase insignificantes na região traqueo-bronquial ( $3,7 \times 10^3$ ) e pulmão ( $3,2 \times 10^{-6}$ ).

Os resultados gerados pelo programa MPPD mostram que tamanho e densidade das partículas influenciam na fração depositada no sistema respiratório, sendo que as menores partículas são preferencialmente depositadas nas estruturas mais internas do sistema pulmonar. Partículas com maior densidade incrementam a deposição, com maior fração na cabeça do pulmão, mas mantem frações similares às observadas para a menor densidade nas regiões do pulmão e traqueo-bronquial.

Considerando o material disposto sobre os solos a partir do rompimento de barragem de mineração de ferro como fonte de partículas finas com alta densidade, o cenário de exposição ambiental crônica por inalação apresenta-se como importante de ser avaliado. Esta modelagem permite ainda, posterior dosimetria que, associada à informação sobre a solubilidade e teores de metais como ferro, alumínio e manganês na partícula e também de teor de sílica, auxiliarão na estimativa de efeitos tóxicos consequentes à inalação e deposição pulmonar.

## 5. Conclusão

A aplicação do modelo foi possível pela definição dos parâmetros de entrada e seleção preliminar de valores específicos do cenário de exposição crônica a rejeitos de mineração de ferro pós-rompimento de barragem.

O MPPD demonstrou que concentração, densidade e tamanho de partícula influenciam a deposição diferencial no sistema respiratório, sendo que a densidade incrementa a deposição de partículas finas, sendo uma variável especialmente importante no cenário de exposição ambiental crônica a particulado fino de rejeitos de minério de ferro pós-rompimento de barragem.

Importante ressaltar que o decréscimo nas incertezas nos resultados obtidos neste trabalho, de abordagem preliminar, será possível a partir da disponibilização de dados de qualidade do ar nas áreas monitoradas em Brumadinho.

A avaliação de riscos à saúde humana requer que os dados sejam difundidos para conhecimento ("right-to-know") das comunidades potencialmente afetadas (Waker et al., 2020). Assim, em conformidade com os objetivos desta pesquisa, os resultados são encaminhados também às instituições locais de Brumadinho como subsídio para discussões sobre os impactos ambientais pelo rompimento da Barragem I, da VALE S.A.

## 6. Agradecimentos

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

## 7. Referências Bibliográficas

EDWARDS, S. J.; WALKER, T.R.; An overview of Canada's National Pollutant Release Inventory program as a pollution control policy tool, **Journal of Environmental Planning and Management**, 63:6, 1097-1113, 2020 DOI: 10.1080/09640568.2019.1634525.

FEAM. Caderno 1 ano - **Rompimento das Barragens da VALE em Brumadinho**. Disponível em: <[http://www.meioambiente.mg.gov.br/images/stories/2020/ACOES\\_RECUPERACAO\\_PARAOPEBA/Caderno\\_1\\_ano\\_-\\_Rompimento\\_das\\_barragens\\_de\\_Brumadinho.pdf](http://www.meioambiente.mg.gov.br/images/stories/2020/ACOES_RECUPERACAO_PARAOPEBA/Caderno_1_ano_-_Rompimento_das_barragens_de_Brumadinho.pdf)> Acesso em: outubro 2020.

FUNDAÇÃO RENOVA, **Relatório da campanha de monitoramento da qualidade do ar e meteorologia no mês de outubro/2016 e análise química das partículas totais em suspensão em Barra Longa-MG - RTC160238 Barra Longa – MG Novembro de 2016** Disponível em: <<https://www.fundacaorenova.org/noticia/barra-longa-conta-com-monitoramento-automatico-da-qualidade-do-ar/>> Acesso em: outubro de 2020.

GAONA, F.J.M.; **Efeitos das condições ambientais nas doenças respiratórias em crianças menores de 2 anos na grande São Paulo durante o período 2003-2006**. 2017. 143 f. Tese (Doutor em Ciências) Universidade de São Paulo.

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.

LOURENÇO, R.; CASTILHOS, Z.; CESAR, R. Avaliação ecotoxicológica de material sólido disposto sobre os solos e sistemas hídricos após rompimento da barragem I, da vale S.A., em Brumadinho (MG) XXVIII **Jornada de Iniciação Científica e IV Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação CETEM RJ 2020**.

MANOJKUMAR N, SRIMURUGANANDAM B, SHIVA NAGENDRA SM. Application of multiple-path particle dosimetry model for quantifying age specified deposition of particulate matter in human airway. **Ecotoxicol Environ Saf**. 2019 Jan 30; 168:241-248. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.10.091. Epub 2018 Oct 30. PMID: 30388542.

TEIXEIRA, P.C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Disponível em: <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/176634/1/Densidade-particulas.pdf>> EMBRAPA. Brasília. 2017. Acessado em: out 2019.

VERGILIO, C.D.S., LACERDA, D., OLIVEIRA, B.C.V.D. et al. Metal concentrations and biological effects from one of the largest mining disasters in the world (Brumadinho, Minas Gerais, Brazil). **Sci Rep** 10, 5936 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62700-w>

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.

# **Utilização de resíduo de rocha ornamental para fabricação de cerâmica vermelha no Estado do Espírito Santo**

## **Use of ornamental stone waste for the manufacture of red ceramics 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**

O Brasil é um dos principais produtores de rochas ornamentais do mundo e o Estado do Espírito Santo é onde se concentra a maior parte da produção. O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito da incorporação do resíduo proveniente da etapa de beneficiamento por multifio, numa massa argilosa do Estado do Espírito Santo utilizada para fabricação de cerâmica vermelha. Foram realizadas incorporações de resíduo de granito na massa cerâmica nas seguintes proporções: 0, 20 e 40% em peso. Nas composições elaboradas foram preparados corpos-de-prova por extrusão e posteriormente, queimadas a 850 e 950°C. Em seguida, foram realizados ensaios de densidade aparente a seco, retração linear, absorção de água, porosidade e tensão de ruptura à flexão a três pontos. Os resultados indicaram que o resíduo avaliado é um material com grande potencial para ser utilizado como componente de massa cerâmica, sobretudo, devido à sua contribuição na redução da absorção de água e da retração linear da cerâmica argilosa.

**Palavras chave:** Rochas ornamentais, resíduos, cerâmica vermelha, Espírito Santo.

### **Abstract**

Brazil is one of the main producers of ornamental stones in the world and the State of Espírito Santo is where most of the production is concentrated. The objective of this work is to evaluate the effect of the incorporation of the waste from the multiwire gang saw beneficiation stage, in a clayey mass from the State of Espírito Santo used to manufacture red ceramics. Granite wastes were incorporated into the ceramic mass in the following proportions: 0, 20 and 40% by weight. In the elaborated compositions, specimens were prepared by extrusion and subsequently burned at 850 and 950 ° C. Then, dry bulk and flare density tests, water absorption, porosity, linear shrinkage, and three-point flexural tensile strength were performed. The results indicated that the evaluated waste is a material with great potential to be used as a component of ceramic mass, mainly due to its contribution in reducing water absorption and linear shrinkage of clayey ceramics.

**Key words:** Ornamental stone, wastes, red ceramic, Espírito Santo.

## **1. Introdução**

O Brasil é um grande produtor e exportador de rochas ornamentais. Em 2019, as exportações somaram mais de 1 bilhão de dólares, 1,97% superior ao ano anterior, e 2,15 bilhões de toneladas. O Espírito Santo é o principal Estado brasileiro exportador de rochas ornamentais, com faturamento de 827,7 milhões de dólares, 82% do faturamento do país, e 1,66 milhões de toneladas, 77% do total do volume físico (ABIROCHAS, 2020).

Em decorrência da grande produção de rochas ornamentais, o setor gera grandes quantidades de resíduos sólidos, decorrentes tanto da extração e quanto do beneficiamento. A mineração é um dos setores que mais geram resíduos, pois possui baixas taxas de aproveitamento durante a produção. (VIDAL et al., 2014).

O mundo tem se deparado com a questão ambiental, principalmente relacionada com o gerenciamento de resíduos. A geração de resíduos é inerente a qualquer processo de transformação de materiais ou produção. No modelo da Economia Circular os materiais são reutilizados, recuperados e reciclados objetivando um ciclo fechado e resíduo zero. Os resíduos gerados no processamento de rochas ornamentais são depositados em aterros, sem nenhum tratamento para eliminação ou redução dos contaminantes presentes.

A cerâmica vermelha é um importante segmento para utilização dos resíduos de rochas ornamentais. Os resíduos podem auxiliar na diminuição da temperatura de vitrificação e queima, e permitir maior controle da retração linear e diminuir a porosidade. A presença dos óxidos alcalinos, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O, e alcalino-terrosos, CaO e MgO, presentes nos resíduos ajudam na formação de fase líquida na queima cerâmica (GADIOLI et al., 2019a; 2019b; AGUIAR et al., 2014a; 2014b; BABISK et al., 2014).

Além da utilização do resíduo visando à diminuição do impacto ambiental, esse pode colaborar no processo cerâmico, promovendo melhorias às propriedades dos materiais e contribuir para a mitigação da extração da matéria-prima argila.

## **2. Objetivos**

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da incorporação do resíduo de rocha ornamental nas propriedades físicas e mecânicas da cerâmica vermelha fabricada com as argilas e resíduo, do Estado do Espírito Santo e posteriormente, colaborar 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. Materiais**

No presente trabalho foi utilizada como matérias-primas a massa cerâmica da Cerâmica Santa Maria, de São Roque do Canaã-ES e o resíduo de granito Ocre Itabira, proveniente do processo de serragem por tear multifio, da empresa Pemagran Pedras e Mármore, localizada no município de Cachoeiro de Itapemirim-ES.

As matérias-primas, massa cerâmica e resíduo, foram coletadas nas próprias empresas e encaminhadas ao Laboratório do Centro de Tecnologia Mineral – Núcleo Regional do Espírito Santo - CETEM.

## 3.2. Métodos

### 3.2.1. Beneficiamento das matérias-primas

Após a coleta, as matérias-primas foram secas em estufa de laboratório a 110°C até peso constante. Posteriormente, a massa cerâmica foi desagregada manualmente com almofariz e pistola de porcelana até passagem completa em peneira de 10 mesh (abertura de 2,00 mm) para a fabricação da cerâmica feita por extrusão. O resíduo foi utilizado na granulometria que foi coletado.

### 3.2.2. Preparação das formulações para extrusão

Esta etapa consiste na formulação das composições de massa cerâmica com a incorporação do resíduo de rochas proveniente do tear multifio. Foram preparadas composições com incorporação na massa de cerâmica vermelha nas quantidades de 0, 20 e 40% de resíduo de granito. A homogeneização das matérias-primas foi realizada em moinho de bola. A Tabela 1 apresenta as composições estudadas.

Tabela 1. Formulação das massas.

<b>Matérias-primas</b>	<b>0%</b>	<b>20%</b>	<b>40%</b>
Massa cerâmica	100	80	60
Resíduo	-	20	40

### 3.2.3. Processamento dos corpos de prova

Os corpos de prova foram conformados por extrusão com vácuo, nas dimensões 120X30X18mm, em uma extrusora laboratorial da marca Verdés do Laboratório de Engenharia Civil (LECIV/UENF), secos ao ar e posteriormente em estufa a 110°C até peso constante.

As cerâmicas tiveram suas dimensões medidas em dois momentos: após a retirada da extrusora e após a retirada da estufa, com auxílio de paquímetro digital da marca MITUTUYO (resolução  $\pm 0,01$  mm), e pesados utilizando balança digital SHIMADZU, modelo UX6200H (precisão 0,01g).

A queima nas temperaturas de 850 e 950°C, foi realizada em forno laboratorial do tipo mufla de Maitec FL 1300. Foi utilizada com taxa de aquecimento de 2°C/min, até atingir a temperatura de patamar, com 180 minutos de permanência e resfriados por convecção natural, desligando-se o forno.

#### 4. Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta a massa específica aparente a seco das composições estudadas. Esta densidade foi determinada pelo método geométrico com auxílio de paquímetro e balança. Nota-se que houve um aumento da densidade com a incorporação do resíduo de granito, melhorando o empacotamento das partículas.

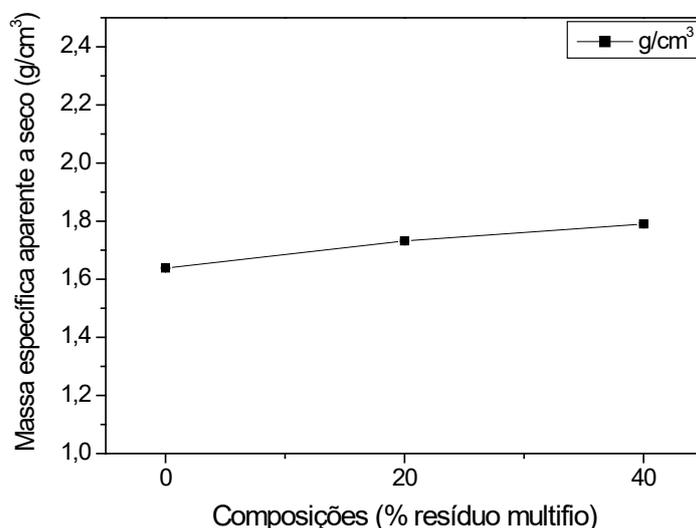


Figura 1. Massa específica aparente a seco.

A Figura 2 apresenta a retração linear de queima das cerâmicas queimadas. Nota-se que houve uma diminuição da retração com a adição do resíduo. Essa diminuição na retração colabora para um melhor controle dimensional das cerâmicas, pois o aumento da retração nas peças pode ocasionar trincas durante a queima. Observa- também, que a retração foi maior na temperatura mais alta (950°C), Isto ocorre devido à evolução da densificação do material e consequentemente diminuição da porosidade.

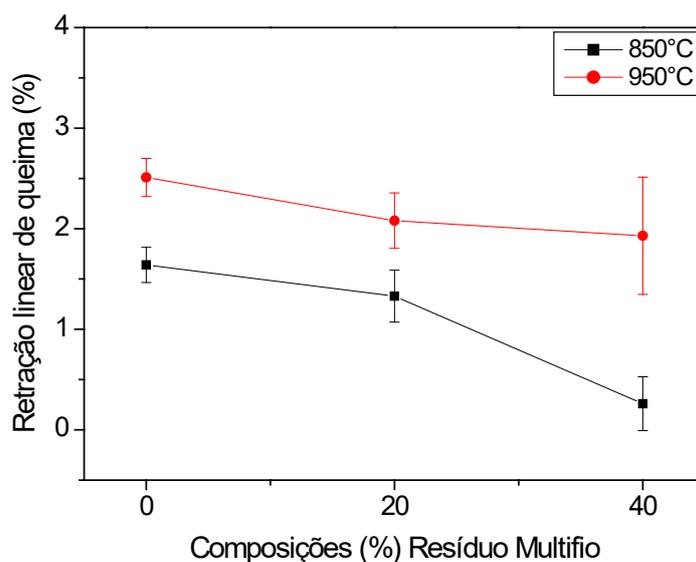


Figura 2. Retração linear de queima.

A Figura 3 apresenta a absorção de água das cerâmicas. Nota-se que há uma tendência de redução da absorção de água com a utilização do resíduo de granito para as temperaturas estudadas. Isto ocorre devido à melhora de empacotamento e redução de perda de massa durante a queima. A redução da absorção de água com o decréscimo da porosidade ocorre como consequência das reações de sinterização.

Segundo a classificação da norma NBR 15270-1 (ABNT, 2017), os índices para bloco ou tijolo de vedação em parede vazada com furos ou vazados horizontais, tijolo maciço ou perfurado para vedação e estrutural apresentam uma absorção mínima de 8% e máximo de 25%, sendo assim, todos os resultados obtidos se enquadram nestas categorias de blocos. Já a norma NBR 15310 (2009) indica que o limite máximo admissível da absorção de água para telhas cerâmicas é de 20%, onde, apenas as cerâmicas incorporadas com resíduos de granito se enquadram dentro das normas, excesso, a incorporação de 20% a 850°C.

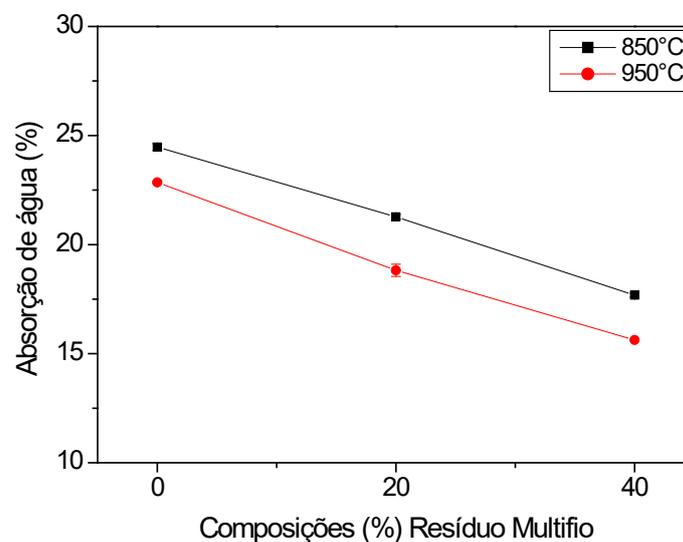


Figura 3. Absorção de água.

A Figura 4 apresenta a porosidade das cerâmicas. A porosidade aparente das peças de cerâmica vermelha é influenciada tanto pela temperatura de queima, quanto pela incorporação do resíduo de granito utilizado. Pode-se notar um comportamento parecido com ocorrido na absorção de água, o que corrobora a porosidade aberta das peças cerâmicas.

A Figura 5 apresenta a tensão de ruptura à flexão das cerâmicas. Nota-se que a resistência mecânica aumenta significativamente com o aumento de temperatura para os corpos de prova confeccionados com o resíduo de granito. Isto ocorre devido aos mecanismos de sinterização que possibilitam maior formação de fase líquida, reduzindo assim a porosidade do material e promovendo uma melhor consolidação das partículas. A evolução dos resultados de resistência mecânica com o aumento de temperatura mostra que ocorreu sinterização e que, portanto a diminuição da absorção de água tem relação com a porosidade.

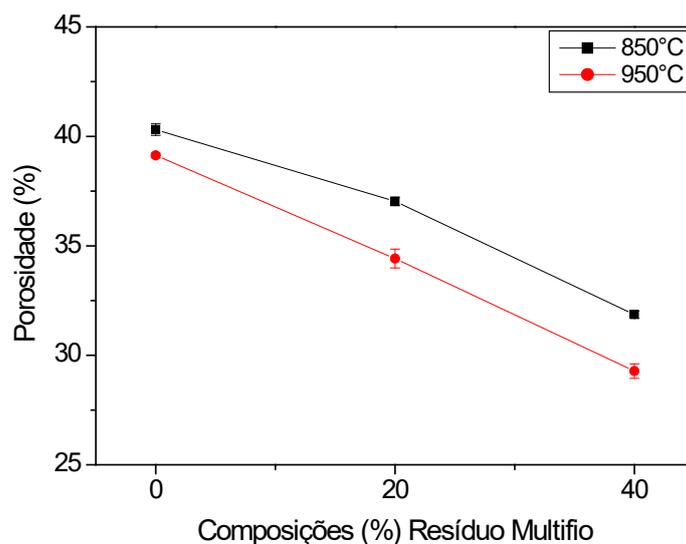


Figura 4. Porosidade

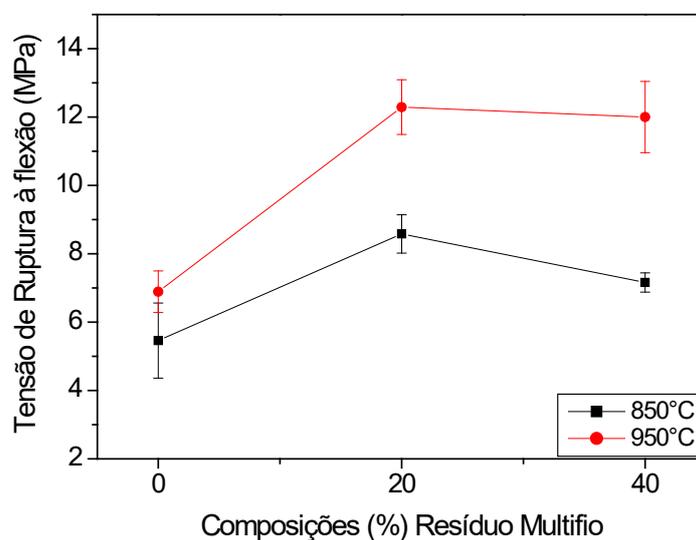


Figura 5. Tensão de ruptura à flexão.

## 5. Conclusão

A partir dos resultados obtidos, foi possível observar que para as duas temperaturas, percebe-se uma melhoria nas propriedades da cerâmica com a adição do resíduo em massa, o que pode ser explicado devido ao bom empacotamento do resíduo com a massa cerâmica e a atuação fundente do resíduo, que auxiliaram na densificação das peças diminuindo a absorção de água e a porosidade.

Quanto aos índices da norma NBR 15270-1/2017, todos os resultados obtidos enquadram-se para a fabricação de diversos tipos de blocos estruturais e de vedação. Quanto à norma NBR 15310/2009, apenas a cerâmica queimada a 950°C com a adição do resíduo enquadrou-se nos índices da norma usada para a fabricação de telhas.

Contudo, a utilização dos resíduos na incorporação das massas cerâmicas, mostrou-se viável. O resíduo melhorou as propriedades físicas e mecânicas das cerâmicas, podendo trazer vantagens econômicas, técnicas e ambientais para ambos os setores envolvidos, promovendo uma economia circular e o desenvolvimento sustentável.

## 6. Agradecimentos

Agradeço ao CETEM e a todos seus colaboradores, ao CNPq pela bolsa de pesquisa processo nº 301593/2020-5, a FAPES processos nº. 80857019 e nº: 84323264 pelo apoio, e a minha supervisora Mônica Castoldi Borlini Gadioli.

## 7. Referências Bibliográficas

ABIROCHAS - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. Exportações / Importações Brasileiras. Disponível em: <<http://www.abirochas.com.br/abirochas-home/>>. Acesso em: Out. 2020.

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 15310**: Componentes cerâmicos – Telhas – Terminologia, requisitos e métodos de ensaio. ABNT, 2009.

AGUIAR, M. C.; GADIOLI, M. C. B.; BABISK, M. P.; CANDIDO, V. S.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Clay ceramic incorporated with granite waste obtained from diamond multi-wire. *Materials Science Forum*, v. 775-776, p. 648-652, 2014a.

AGUIAR, M. C.; GADIOLI, M. C. B.; BABISK, M. P.; CANDIDO, V. S.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Characterization of a granite waste for clay ceramic addition. *Materials Science Forum*, v. 775-776, p. 699-704, 2014b.

BABISK, M. P.; RIBEIRO, W. S.; AGUIAR, M. C.; CANDIDO, V. S.; GADIOLI, M. C. B.; MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Influence of quartzite residues on the strength of added red clay ceramics. *Materials Science Forum*, v. 775-776, p. 541-546, 2014.

GADIOLI, M. C. B.; AGUIAR, M. C.; VIEIRA, C. M. F.; FILHO, F. C. G.; MONTEIRO, S. N. Microstructural characterization of clay-based ceramics with the addition of granite residues. *Materials Science Forum*, v. 958, p. 123-128, 2019a.

GADIOLI, M. C. B.; PONCIANO, V. M.; BESSA, B. H. R.; CAMARGO, J. L.; PIZETA, P. P. Characterization of ornamental stones wastes for use in ceramic materials. *Materials Science Forum*, v. 958, p. 129-134, 2019b.

VIDAL, F. W. H., AZEVEDO, H. C. A. & CASTRO, N. F. Tecnologia de rochas ornamentais: pesquisa, lavra e beneficiamento. Centro de Tecnologia Mineral. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 700p., 2014.

# **Desenvolvimento de um plugin de delimitação para o ambiente ImageJ**

## **Development of a delineation filter plugin for ImageJ**

**Nancy Baygorrea**

Bolsista PCI, Matemática, D.Sc.

**Otávio da Fonseca Martins Gomes**

Supervisor, Eng. Químico, D. Sc.

### **Resumo**

Este trabalho apresenta-se a implementação de um *plugin*, em linguagens Java e Python, para ser inserido no ambiente ImageJ, para a delimitação de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de minérios. Resultados experimentais mostram que o *plugin* Delin\_vips proposto é efetivo e eficiente no ambiente ImageJ para imagens típicas da ordem de 1 MPixel até imagens com GPixels. Assim, além da aplicação original que motivou seu desenvolvimento, ele pode ser considerado como um *plugin* de uso geral para processos de delimitação.

**Palavras chave:** filtro de delimitação; microscopia de minérios; MEV; Libvips; ImageJ.

### **Abstract**

In this paper, we introduce a built-in Java class of a delineation filter algorithm for ImageJ. We perform experiments on Java class and Python script using Libvips library. The experimental results show that the delineation filter *plugin* is effective and efficient in the ImageJ environment for typical images on the order of 1 MPixel to images with GPixels. Thus, in addition to the original application that motivated its development, it can be considered as a general-purpose plugin for delineation filtering.

**Key words:** delineation filter; ore microscopy; SEM; Libvips; ImageJ.

## 1. Introdução

O Processamento Digital de Imagens (PDI) consiste em um conjunto de técnicas que utilizam operações matemáticas para realçar imagens e/ou extrair dados quantitativos de imagens (GONZALEZ e WOODS, 2002). No campo da caracterização tecnológica de minérios, PDI é usado em conjunto com técnicas de microscopia para determinação de características importantes do minério, como associações minerais, textura e liberação.

Um procedimento típico de PDI compreende as etapas de aquisição de imagem, pré-processamento, segmentação, pós-processamento, extração de características e classificação. O pré-processamento é a etapa que intenciona melhorar a imagem, corrigindo defeitos oriundos da aquisição e realçando detalhes de interesse, de modo a facilitar sua visualização ou segmentação (GOMES, 2007). Isto é geralmente realizado através de aritmética de imagens e operações de filtragem (GONZALEZ e WOODS, 2002).

Em PDI, considera-se dois domínios de filtragem, o espacial e o de frequência. Os métodos de filtragem que trabalham no domínio espacial, aqueles que operam diretamente sobre os pixels de uma imagem, utilizam normalmente operações de convolução com máscaras chamadas de *kernel* ou peso, o qual é definido pela relação:  $g(x, y) = T(f(x, y))$  onde,  $f(x, y)$  é a imagem de entrada a ser filtrada,  $g(x, y)$  é a imagem na saída e  $T$  é um operador sobre  $f$  definido em alguma vizinhança do pixel de posição  $(x, y)$ . Assim, se usamos uma máscara  $n \times m$ , o esquema do processo de convolução por filtragem espacial linear é dado pela relação:

$$g(x, y) = \sum_{i=-m}^m \sum_{j=-n}^n f(x-i, y-j) * h(i, j), \quad (1)$$

onde  $h(i, j)$  é denotado como a matriz filtro com  $i \in \{-m, \dots, m\}$  e  $j \in \{-n, \dots, n\}$ , como os índices de coluna e linha, respectivamente.

Por outro lado, qualquer filtro que não seja uma soma ponderada de suas entradas será um filtro não linear, isto é, a imagem de saída não é uma função linear das suas entradas. Nesse caso, os somatórios da Equação 1 são substituídos por algum tipo de operador não linear:

$$g(x, y) = O_{i,j}[f(x-i, y-j) * h(i, j)] \quad (2)$$

Para muitos filtros não lineares, os elementos de  $h(i, j)$  são todos 1. Denotemos  $O_{i,j,1}$  quando  $h(i, j) = 1$ . Alguns exemplos de filtros não lineares são: os filtros de máximo e mínimo, qual o filtro de máximo localiza os pontos mais claros na vizinhança e o filtro de mínimo determina os pontos mais escuros, com  $O_{i,j,1} = \max_{i,j}$  e  $O_{i,j,1} = \min_{i,j}$ , respectivamente; o filtro de ponto médio, que calcula o ponto médio entre os valores máximo e mínimo na vizinhança, com  $O_{i,j,1} = \frac{1}{2}(\max_{i,j} + \min_{i,j})$ ; e o filtro de mediana, baseado no ranqueamento dos valores dos pixels, que retorna o valor intermediário dos valores de entrada (GONZALEZ e WOODS, 2002).

De fato, desde que Tukey (1971) introduziu os filtros médios em processamento de sinais, muitos filtros para PDI foram desenvolvidos. Os filtros de delineação, filtros que preservam e/ou reforçam as bordas entre regiões com cores ou texturas diferentes, são filtros não lineares que se constituem em uma ferramenta útil para uma

variedade de aplicações em PDI e visão computacional. Tais filtros operam buscando por transições entre fases e escolhendo a qual fase o pixel em questão pertence, ver King e Schneider (1993). Em geral, filtros de delimitação são implementados computacionalmente usando filtros de detecção de bordas (GONZALEZ e WOODS, 2002) ou através de morfologia matemática, ver Serra (1982, 1988).

Em microscopia eletrônica de varredura (MEV) de minérios, um artefato importante é o chamado efeito o halo, que pode causar erros na análise das imagens. Filtros de delimitação são capazes de reduzir o típico halo que circunda fases, borrando sua interface com outras fases com diferentes níveis de cinza, em imagens de elétrons retroespalhados de espécimes polidos. Se esse artefato não for eliminado, pode ocorrer a segmentação de uma fase junto com as bordas de outra fase ou até mesmo a segmentação de uma fase intermediária inexistente. O filtro de delimitação converte as transições graduais de níveis de cinza que definem os limites entre fases em passos abruptos de modo que a transição de uma fase para a outra seja realizada em um único pixel (KING e SCHNEIDER, 1993).

## 2. Objetivos

Pretendeu-se criar um *plugin* de filtro de delimitação funcional para ser utilizado no ambiente ImageJ (SCHNEIDER et al., 2012). Para tal fim, utilizou-se o algoritmo de delimitação descrito por King e Schneider (1993).

Foi definida então, a seguinte metodologia:

- Criação de um script na linguagem Python contendo o código do algoritmo descrito na Figura 1.
- Criação de um código-fonte Java que ligue códigos Python utilizando a biblioteca Libvips (CUPITT e MARTINEZ, 1996) dentro do ambiente do ImageJ.
- Criação de um repositório Github, hospedado em <https://github.com/lab-mev-cetem/DelinVips>, contendo todos os arquivos desenvolvidos para nosso projeto, tanto o código fonte Python quanto o código-fonte Java do *plugin*.

## 3. Material e Métodos

Foi utilizado um algoritmo de delimitação não linear, descrito por King e Schneider (1993), conforme apresentado na Figura 1 e na Figura 2. Para nosso propósito, uma biblioteca de processamento rápido de imagens com baixa necessidade de memória chamada Libvips foi utilizada. Nossa implementação Python (versão 3.6) do algoritmo de delimitação, mostrada na Figura 2, está hospedada no repositório GitHub <https://github.com/lab-mev-cetem/DelinVips/blob/master/docs/delin.py>.

Vale a pena ressaltar que o *script* Python proposto, pode ser compilado em qualquer interpretador Python com o seguinte comando:

```
> Python nome_script_py input_image_with_extension output_image_with_extension valor_threshold
```

---

**Algorithm 1:** Delin algorithm

---

**Input** : Set  $p$  and  $\mathcal{N}(p)$  as the input image pixel and its neighborhood, respectively. Take  $I_{min}$  and  $I_{max}$  as the minimum and maximum intensity of each  $\mathcal{N}(p)$ . Take  $T$  as given limiar. Set  $D = I_{max} - I_{min}$ .

**Output:** Obtained output image pixel  $ps$ .

```
1 if  $D < T$  then
2   // Pixel  $p$  is no a border ones.
3    $ps = p$ 
4 else
5   // Pixel  $p$  is a border ones.
6   if  $p - I_{min} < I_{max} - p$  then
7      $ps = I_{min}$ 
8   else
9      $ps = I_{max}$ 
10  end if
11 end if
12 return  $ps$ 
```

---

Figura 1. Algoritmo do filtro de delineação.

```
delin_vips.py > ...
1 # Teste-prog/teste-py/delin_vips.py
2 import sys
3 import pyvips
4
5 #
6 # T = threshold
7 T = float(sys.argv[3])
8
9 #Load image file
10 ps = pyvips.Image.new_from_file(sys.argv[1], access='sequential')
11
12 # window size
13 window_size = 3
14
15 # find the max and min for each window
16 ps_min = ps.rank(window_size, window_size, 0)
17 ps_max = ps.rank(window_size, window_size, window_size * window_size - 1)
18
19 # difference
20 D = ps_max - ps_min
21
22 #for border pixels,
23 border = (ps - ps_min < ps_max - ps).ifthenelse(ps_min, ps_max)
24
25 # output image
26 out_ps = (D < T).ifthenelse(ps, border)
27
28 # Write output image into folder where initial file is to.
29 out_ps.write_to_file(sys.argv[2])
30
```

Figura 2. Código do filtro de delineação implementado na linguagem Python.

Além disso, usando o eclipse como IDE para construir um projeto Maven, um *plugin* funcional Java chamado Delin\_Vips com janela de busca de 3x3 foi desenvolvido, para plataformas Windows e Linux, com o objetivo de inseri-lo dentro do ambiente do ImageJ (software de domínio público, feito em Java destinado a processamento de imagens). Contudo, usaremos o *plugin* contido na pasta do projeto no nosso repositório <https://github.com/lab-mev-cetem/DelinVips> para verificar o desempenho do *plugin* em imagens de teste.

#### 4. Resultados e Discussão

Para verificar a funcionalidade do *plugin* proposto, utilizamos em nossos experimentos imagens de microscopia eletrônica de varredura de seções polidas de um minério sulfetado de cobre. A descrição dessas seções e o procedimento de aquisição de imagens pões ser encontrados em Gomes et al. (2014). A imagem teste, apresentada na Figura 3, tem de resolução de 1024x1024 pixels, arquivo TIFF, 8 bit e de 1,1 MB. Assim, para essa imagem e com o parâmetro  $T = 40$ , o tempo de execução do *plugin* Delin\_Vips foi de 0,792 s.

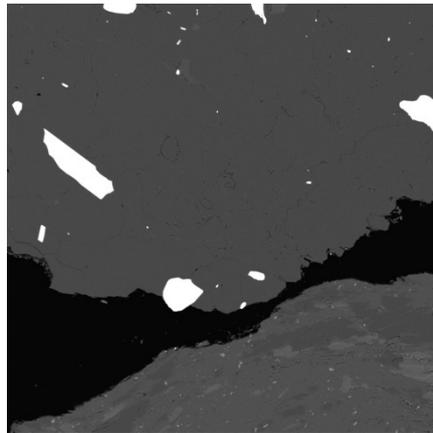


Figura 3. Imagem de teste.

A Figura 4 mostra em detalhe uma região da imagem de teste (Figura 3) e das imagens resultantes após a aplicação do *plugin* Delin\_Vips com valores de  $T$  de 40 e 100, respectivamente. Observando essas imagens, fica evidente que as transições entre as fases ficam mais nítidas após a filtragem.

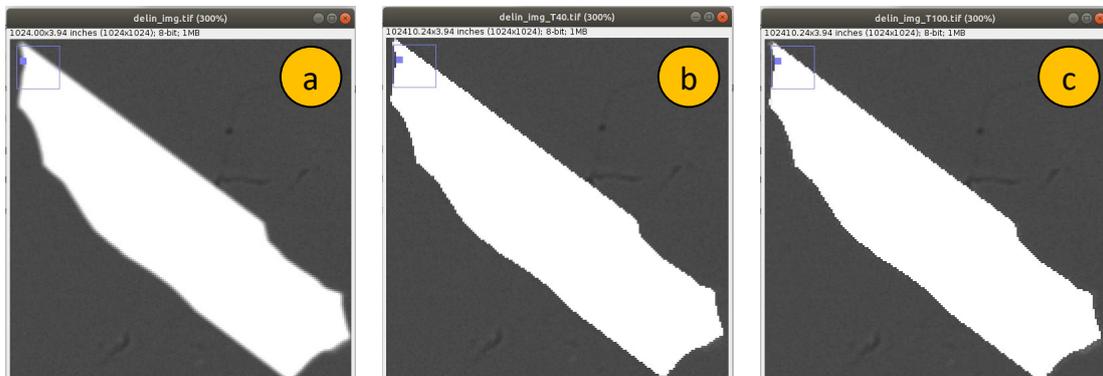


Figura 4. Detalhe da imagem de teste mostrando o resultado da aplicação do *plugin* Delin\_vips: (a) imagem original; (b) resultado com  $T = 40$ ; (c) resultado com  $T = 100$ .

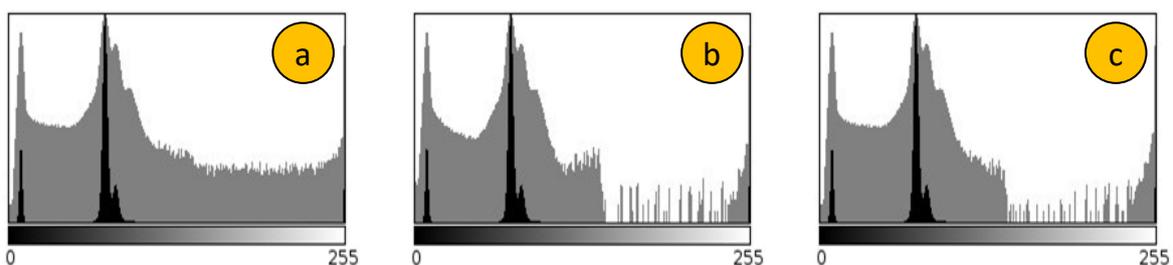


Figura 5. Histograma, em escalas linear e logarítmica, da: (a) imagem de teste (Figura 2); (b) imagem resultante da aplicação do *plugin* Delin\_vips com  $T = 40$ ; (c) imagem resultante com  $T = 100$ .

A Figura 5 apresenta os histogramas, em escala linear (preta) e escala logarítmica (cinza), da imagem de teste (Figura 3) e das imagens resultantes da aplicação do *plugin* Delin\_vips com  $T = 40$  e  $T = 100$ .

Conforme pode ser visto na imagem da Figura 3 e nos histogramas da Figura 5, essa imagem tem basicamente 4 fases: a resina de embutimento (preta) com níveis de cinza em torno de 9; duas fases de ganga (cinza) com níveis de cinza em torno de 74 e 81; e o sulfeto (branco) com níveis de cinza perto de 255. Cada fase é evidenciada no histograma da imagem por um pico em torno de um nível de cinza característico. Os picos das três primeiras fases são visíveis, já o pico da quarta fase (branca) quase não é notado pois resume-se praticamente ao nível de cinza 255.

Observa-se nos histogramas mostrados na Figura 5, notadamente nos em escala logarítmica (em cinza), que a aplicação do *plugin* reduziu bastante a presença de pixels com nível de cinza na faixa entre 145 a 245. Essa faixa de níveis de cinza, no histograma da imagem original (Fig. 5a), representa os pixels nas interfaces entre a fase branca e as demais fases, os pixels do efeito halo. Com a aplicação do filtro de delineação, a esses pixels são atribuídos níveis de cinza correspondentes a uma das fases, praticamente eliminando os níveis de cinza de faixa, como pode ser visto nas Fig. 5b e Fig. 5c.

O fato da faixa entre 145 a 245 não ser visível no histograma em escala linear e ser visível em escala logarítmica indica que, em relação ao número total de pixels da imagem (1 MPixel), são poucos os pixels com esses níveis de cinza. Todavia, esses pixels estão concentrados nas bordas dos grãos (interface entre fases) e podem ser tomados como uma outra fase em um procedimento de segmentação. Sistemas de mineralogia automatizada sem filtro de delineação geralmente atribuem a essa outra fase uma composição química intermediária entre as fases realmente presentes no minério. Esse erro, além de adicionar um mineral ausente à assembleia mineralógica, pode causar erro na determinação da textura e exposição do minério, já que essa fase intermediária estaria encapsulando grãos.

Vale mencionar ainda que, mesmo para imagens muito grandes, o *plugin* proposto ainda preserva eficiência na execução do algoritmo. Em um teste feito com uma imagem com a mesma origem e características da imagem de teste da Figura 3, mas com 64000x32000 pixels e 2 GB, o tempo de execução do *plugin* Delin\_vips foi de 1 m 15,466 s.

## 5. Conclusão

Neste trabalho, foi estudado o método de delineação para imagens, o qual é capaz de mitigar o efeito halo em imagens minerais obtidas por MEV e, conseqüentemente, melhorar sua segmentação, especialmente com a utilização de métodos clássicos de limiarização (*thresholding*).

Visando esse objetivo, foi desenvolvido o *plugin* Delin\_vips, implementado em linguagem Java, para o ambiente ImageJ. O *plugin* funciona como um *binding* e pode ser usado com qualquer *script* Python que utilize a biblioteca Libvips.

O *plugin* Delin\_vips encontra-se hospedado no repositório GitHub <https://github.com/lab-mev-cetem/DelinVips>.

## 6. Agradecimentos

Ao Programa de Capacitação Institucional (PCI) do CNPq, com processo número 300636/2019-9, pelo financiamento do projeto. Ao meu orientador, professor Otávio Gomes, pela parceria, apoio e motivação na pesquisa em processamento de imagens.

## 7. Referências Bibliográficas

CUPITT, J.; MARTINEZ, K. VIPS: An image processing system for large images, **Proc. SPIE**, v. 2663, p. 19-28, 1996.

GOMES, O. F. M. **Microscopia co-localizada: novas possibilidades na caracterização de minérios**. 2007. 103p. Tese (Doutorado) - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).

GOMES, O.F.M.; OLIVEIRA D.M.; SOBRAL, L.G.S., PIRARD E. Characterization of Particle Damage and Surface Exposure of a Copper Ore Processed by Jaw Crusher, HPGR and Electro-dynamic Fragmentation. In: **Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2014**. John Wiley & Sons, Ltd; 2014. p. 245–252.

GONZALEZ, R.C.; WOODS, R.E. **Digital Image Processing**. 2. ed. Upper Saddle River (NJ, USA): Prentice-Hall, 2002.

KING, R.P.; SCHNEIDER, C.L. An effective SEM-based image analysis system for quantitative mineralogy. **Kona Powder and Particle Journal**, v. 11, n. 0, p. 165-177, 1993.

SCHNEIDER, C.A.; RASBAND, W.S.; ELICEIRI, K.W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature methods**, v. 9(7), p. 671-675, 2012.

SERRA, J. **Image Analysis and Mathematical Morphology**. London (UK): Academic Press, 1982.

SERRA, J. **Image Analysis and Mathematical Morphology: Volume 2**. London (UK): Academic Press, 1988.

TUKEY, J.W. **Exploratory Data Analysis**, Addison Wesley, 1971.

# **Estudos cinéticos de biomassa fúngica inativa na biossorção de ítrio, európio e lutécio**

## **Kinetic studies of inactive fungal biomass in the biosorption of yttrium, europium and lutetium**

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

**Ellen Cristine Giese**  
Supervisora, Química, D. Sc.

### **Resumo**

O processo de biossorção na recuperação e separação de elementos terras-raras (ETR) vem sendo objeto de grande estudo como uma técnica alternativa com relação aos processos hidrometalúrgicos clássicos de extração e recuperação de metais. O presente trabalho buscou avaliar a cinética da biossorção dos ETRs Y(III), Eu(III) e Lu(III) por biomassa fúngica *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05 inativa. Modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram avaliados a fim de analisar o mecanismo de transferência de massa e interação química do processo biossortivo. O modelo cinético de pseudo-segunda ordem se ajustou bem aos metais com coeficientes de correlação linear ( $R^2$ ) para o Y(III) e Lu(III) de 0,99 e para o Eu(III) um pouco inferior com ( $R^2$ ) de 0,95. O tempo de equilíbrio de reação, para todos os metais, foi rápido, em torno de 5 minutos.

**Palavras chave:** cinética, biossorção, terras-raras, *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05.

### **Abstract**

The biosorption process in the recovery and separation of rare earth elements (ETR) has been the subject of a great study as an alternative technique in relation to the classic hydrometallurgical extraction and recovery processes. The present study sought to evaluate the biosorption kinetics of ETR Y (III), Eu (III) and Lu (III) by inactive fungal biomass *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05. 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 pseudo-second order kinetic model fitted well for Y (III) and Lu (III) with linear correlation coefficients ( $R^2$ ) of 0.99 and for Eu (III) a slightly lower fit with ( $R^2$ ) 0.95. The reaction equilibrium time, for all metals was fast, around 5 minutes.

**Key words:** kinetics, biosorption, rare earth elements, *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05.

## 1. Introdução

Os elementos denominados de terras-raras consistem nos elementos da tabela periódica da série dos lantanídeos, entre os quais se inclui o ítrio e o escândio. O desenvolvimento de rotas químicas para a recuperação e separação desses elementos de terras-raras (ETR) é vista como uma ação prioritária e estratégica por diversos países demandantes destes elementos. Os ETRs possuem vastas aplicabilidades como: em catalisadores, eletrônicos, vidros, cerâmicas e em destaque a importância na fabricação de ímãs, pois estes são peças para os motores elétricos e aerogeradores, itens em alta para os projetos de desenvolvimento energético e ambientalmente adequado.

Dentre as possibilidades de rotas alternativas às tecnologias convencionais de extração, o processo de biossorção vem sendo avaliado como um método alternativo no processo de metalurgia extrativa juntamente com a biotecnologia. A biossorção é considerada uma possível tecnologia biológica de potencial eficácia e ambientalmente favorável, com baixos custos de produção (GIESE, 2020).

A biossorção é um processo passivo, rápido, reversível e independente de energia metabólica quando realizado por biomassa morta, no qual as forças físico-químicas promovem a atração e a ligação do íon metálico, molécula ou material particulado à biomassa, através de diversos mecanismos (BURATO et. al., 2012).

Os fungos são micro-organismos que crescem facilmente e produzem elevada quantidade de biomassa. Além do mais, são considerados bons biossorbentes devido à composição química de suas paredes celulares, que são compostas por vários grupos químicos responsáveis por atrair e reter os metais na biomassa. Os ETR podem se ligar a grupos de átomos de oxigênio presentes na parede celular (biomassa) de espécies microbianas que podem incluir grupos carboxílicos ou fosfóricos (GIESE et. al., 2019).

A biomassa de *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05 se apresenta como um biossorvente potencialmente rentável para ETR, apresentando grande capacidade de biossorção de metais, com estudos realizados para Pb(II) (JESÚS MUÑOZ et. al., 2019), Sm(III), La(III) (GIESE et. al., 2019), Y(III) e Eu(III) (SOUZA et. al., 2019). Neste trabalho, este biossorvente fúngico foi usado para sorção dos elementos Y (ítrio), Eu (europio) e Lu (lutécio) e o mecanismo de biossorção foi avaliado através de modelos cinéticos de reação.

## 2. Objetivos

Avaliar a cinética de biossorção dos ETRs Y(III), Eu(III) e Lu(III) pela biomassa fúngica *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05 inativa.

## 3. Material e Métodos

A biomassa fúngica de *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05 foi obtida como resíduo do processo de produção de beta-glucanas. A biomassa foi autoclavada para inativação e liofilizada para ser utilizada como material biossorvente. A biomassa foi gentilmente cedida pela Beta-Glucan-Produtos Fardoquímicos-EIRELI (Londrina, PR).

Os ensaios cinéticos foram realizados a partir de soluções sintéticas de óxidos de Ítrio(III), Európio(III) e Lutécio(III), na concentração inicial de 25mg/L e pH=3.

Neste experimento, erlenmeyers com capacidade de 125mL cada, receberam 50mg de biomassa fúngica e 50mL de solução de ETR que foram submetidos a agitação constante de 150rpm, temperatura constante de 30°C, por tempos de contato correspondentes a 5,10, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos. Para cada intervalo de tempo avaliado, os experimentos foram realizados em duplicata.

Após o término do tempo de contato, as soluções foram filtradas para remoção da biomassa e enviadas para análise das concentrações finais de ETR com o uso de ICP-OES.

## 4. Resultados e Discussões

### 4.1. Cinéticas do Processo de Biossorção

A realização do experimento de cinética se faz necessária para o entendimento e otimização do processo biossortivo, 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 ETR Y(III), Eu(III) e Lu(III) estão apresentadas na Figura 1.

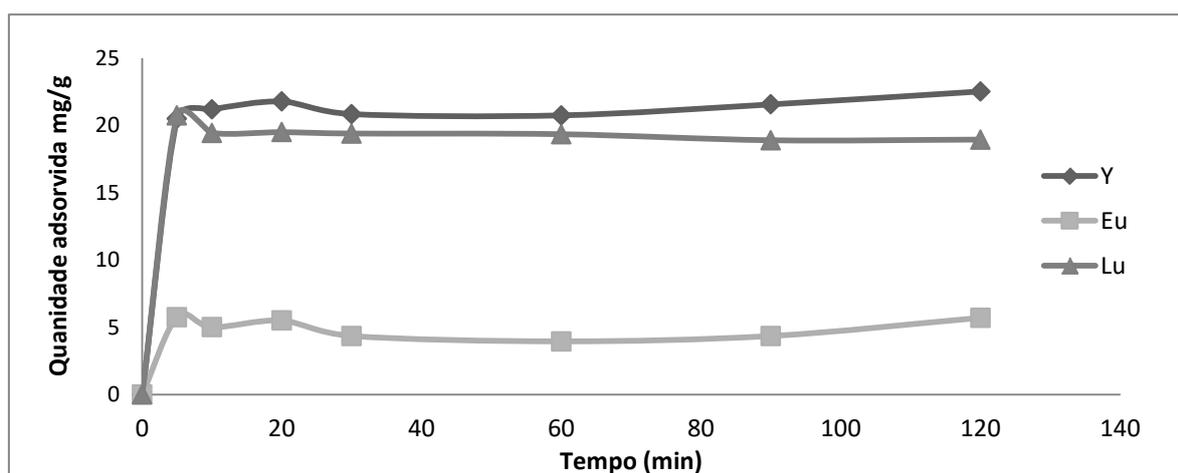


Figura 1. Cinética de biossorção utilizando a biomassa fúngica.

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. Em todos os casos a biossorção dos ETR pela biomassa fúngica compreendeu cerca de 5 minutos para a fase inicial, onde a rápida biossorção dos metais atingiu um patamar de capacidade biossortiva total em torno de 85% para o Y(III) e Lu(III) e 23% para o Eu(III). A segunda fase, que se deu de forma mais lenta, indicou o tempo necessário para que a biossorção atingisse o equilíbrio, correspondendo a 10min para Lu(III), e 30 min para Y(III) e Eu(III). Observa-se que para o Y(III) e Eu(III) entre 10min e 30min e, após 90min, ocorre uma sutil ascensão da biossorção dos metais pela biomassa fúngica. 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.

Para analisar o mecanismo de controle do processo de biossorção tal como a transferência de massa, os modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram aplicados. 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 ( $\text{min}^{-1}$ ).

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 para todos os ETRs analisados. Em resumo, a cinética de primeira-ordem não representa o mecanismo de biossorção.

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, onde a etapa controlada envolve forças de valência através da partilha ou da troca de elétrons entre o biossorvente e o sorbato. Este modelo melhor se encaixa na maioria dos processos de biossorção. 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 biossortivo da massa fúngica.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a biossorção de Y(III), Eu(III) e Lu(III) pela biomassa fúngica.

<b>Pseudo-primeira ordem</b>	<b>Y</b>	<b>Eu</b>	<b>Lu</b>
$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,01	0,01	4,38x10 <sup>-3</sup>
$q_{e_{calc}}$ (mg/g)	1,44	2,01	3,87
$R^2$	0,30	0,15	0,82
<b>Pseudo-segunda ordem</b>	<b>Y</b>	<b>Eu</b>	<b>Lu</b>
$K_2$ (g /mg min)	0,03	0,05	0,08
$q_{e_{calc}}$ (mg/g)	22,27	5,14	20,33
$q_{e_{exp}}$ (mg/g)	21,20	5,00	20,90
$R^2$	0,99	0,99	0,95

Percebe-se que a biossorção do Y(III) e do Lu(III) pelo fungo é bastante favorável e vai de acordo com Sousa (2019), que em seus experimentos com este mesmo material biossorvente evidenciou que a afinidade do Y(III) é mais efetiva do que o Eu(III). A eficiência máxima de absorção obtida pelo autor foi de 91,7% para o Y(III) e para o Eu(III) foi de 51,0% quando estudado na concentração de íons metálicos de 10 mg/L.

Sousa (2019) também observou em seus experimentos que o modelo matemático de isoterma para o Eu(III) foi o de Langmuir (LANGMUIR, 1918) que considera adsorção em monocamada onde um determinado número de sítios ativos estão disponíveis e energeticamente iguais, isto explica o valor da quantidade de metal adsorvida ser baixa (5,14mg/g) quando comparados Y(III) e Lu(III) que possuem valores bem mais alto, 21,20mg/g e 20,90mg/g respectivamente.

Ainda de acordo com o autor (SOUSA, 2019) o Y(III) se ajustou ao modelo de isoterma de Freundlich (FREUNDLICH, 1906) que sugere adsorção em superfície heterogênea e em multicamadas com vários tipos de sítios de adsorção energeticamente diferentes o que confirma as quantidades adsorvidas serem altas.

Em resumo, a cinética de pseudo-segunda ordem sugere que as forças eletrostáticas entre a biomassa fúngica *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05 inativa e os metais estudados, apresentam uma alta afinidade do Y(III) e do Lu(III), que se deve a vários tipos de sítios ativos de adsorção disponíveis com diferentes energias adsorptivas que favorecem a adsorção desses elementos pela biomassa fúngica.

## 5. Conclusão

Os resultados do estudo da cinética de biossorção revelaram, para ambos os casos estudados, que aproximadamente 5 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 biomassa fúngica inativa de *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05.

Em resumo, os dados experimentais obtidos a partir dos dados cinéticos destas condições operacionais darão subsídios para trabalhos futuros a fim de otimizar o processo para projetar reatores de grandes volumes em escala industrial, pois biomassa fúngica *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05 inativa apresenta potencial biotecnológico para ser utilizada como biossorvente.

## 6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de concedida; ao CETEM pela oportunidade; à Dra. Ellen Giese pela atenção e constante auxílio na realização do trabalho. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Serviço Nacional de Aprendizagem do Cooperativismo (SESCOOP) (Processo CNPq 403048/2018-4).

## 7. Referências Bibliográficas

BURATO A, COSTA, R, FERREIRA E. Aplicação de biomassa fúngica de *Pleurotus ostreatus* em processo de biossorção de íons cobre (II). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.17, n.4, p. 413-420, out/dez 2012.

CAPORALIN JB. **Comparação dos parâmetros de biossorção dos elementos terras raras lantânio e neodímio utilizando biomassas de fungos filamentosos**. 2007. Dissertação (Mestrado em biotecnologia). Instituto de química, Universidade Estadual Paulista, São Paulo (BRASIL).

FERREIRA JM, DA SILVA FLH, ALSINA OLS, OLIVEIRA LSC, CAVALCANTI EB, GOMES, WC. Estudo do equilíbrio e cinética da biossorção do Pb<sup>2+</sup> por *Saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**; v.30, n.5; p.1188-1193, 2007.

FREUNDLICH H. Adsorption in solutions. **Phys. Chem.**, v. 57, p. 384-410, 1906.

GIESE EC, DEKKER RFH, BARBOSA-DEKKER AM. Biosorption of lanthanum and samarium by viable and autoclaved mycelium of *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05. **Biotechnology Progress**, v.35, p.2783, 2019.

GIESE EC. Biosorption as green technology for the recovery and separation of rare earth elements. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**; v. 36, n. 4, p. 52, 2020.

HO YS, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**. v..34; p.451-465, 1999. JESÚS MUÑOZ A, ESPÍNOLA F, RUIZ E, BARBOSA-DEKKER AM, DEKKER RFH, CASTRO E. Assessment of by-product from *Botryosphaeria rhodina* MAMB-05 as an effective biosorbent of Pb(II). **Molecules**, v. 24, n. 18, p. 3306, 2019.

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

LAGERGREN S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, n. 4, p.1-39, 1898.

LANGMUIR I. Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

OLIVEIRA RC. **Estudo da concentração e recuperação de íons lantânio e neodímido por biossorção em coluna com a biomassa *Sargassum* SP**. 2007, Dissertação (Mestrado em Biotecnologia). Instituto de química, Universidade Estadual paulista, São Paulo (BRASIL).

SOUZA ACSP, GIESE EC, COIMBRA NV. Avaliação do uso de biomassa fúngica inativa na biossorção de ítrio e európio. **ANAIS DA JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTIFICA**, 27. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2019.

# **Desenvolvimento de uma rota de recuperação do diamante sintético no âmbito do Programa Centelha**

## **Development of a route for the recovery of synthetic diamond within the scope of the Centelha Program**

**Phillipe Fernandes de Almeida**

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

**Francisco Wilson Hollanda Vidal**

Supervisor, Eng. de Minas, D. Sc.

### **Resumo**

A etapa de serragem de blocos em teares multifio diamantado gera um resíduo contendo, além dos finos da rocha processada com umidade, fragmentos de diamantes passíveis de recuperação. Neste sentido, o presente trabalho apresenta o projeto que será fomentado pelo Programa Centelha, embasado em pesquisas do CETEM, em seu Núcleo Regional do Espírito Santo - NRES, que visa a elaboração de uma rota de beneficiamento dos resíduos oriundos da serragem em teares multifio diamantados para a recuperação e reutilização destes diamantes sintéticos em ferramentas diamantadas, visando o desenvolvimento uma nova atividade industrial, seguindo os preceitos da Economia Circular e da Mineração Urbana. O primeiro passo para o desenvolvimento do projeto é a definição do critério de coleta de resíduos de acordo com as etapas do seu tratamento na indústria e da sua fonte litológica geradora, para o embasamento dos processos de classificação e concentração em usina piloto. O projeto está em fase de implementação, e sua execução é uma oportunidade de aplicar na prática industrial os estudos desenvolvidos pelo CETEM/NRES.

**Palavras chave:** diamantes sintéticos, mineração urbana, economia circular, rochas ornamentais.

### **Abstract**

The step of diamond multiwire sawing blocks in the dimension stone sector produces a residue containing, besides the fines of processed rock, grains of synthetic diamonds that can be recovered. In this context, the present paper presents the project that will be promoted by the Centelha Program, based on CETEM research, carried out at the Núcleo Regional do Espírito Santo - NRES, which aims to elaborate a route for the recovery of diamonds present in the residues generated by the sawing of blocks for their reuse in new tools. This recovery process may be a new industrial activity, following the precepts of Circular Economy and Urban Mining. The first step to develop the project is to define the method of collecting waste in the industries and the identification of its lithological source, to support the classification and concentration processes in a pilot plant. The project is being implemented, and its execution is an opportunity to apply the studies developed by CETEM / NRES in industrial practice.

**Key words:** synthetic diamonds, urban mining, circular economy, dimension stones.

## 1. Introdução

O uso de ferramentas diamantadas pode ser considerado o principal fator do avanço tecnológico no setor de rochas ornamentais registrado nas últimas décadas, com destaque para os teares multifio diamantados, que na fase de beneficiamento é a principal tecnologia que desdobra o bloco em chapas. Esse equipamento proporcionou um ganho de competitividade para as indústrias de beneficiamento, com processos mais limpos do ponto de vista ambiental, com maior produtividade e menores custos operacionais, possibilitando ainda o processamento mais eficiente de rochas com dureza elevada ou frágeis mecanicamente (pegmatitos e outras rochas exóticas).

Um dos aspectos importantes a ser considerado no setor de rochas ornamentais é a sua produção anual de resíduos sólidos, gerados em todas as etapas de transformação das rochas em produtos acabados. Os volumes gerados pela etapa de serragem correspondem a 40% do volume inicial do bloco, sendo 26% referentes aos resíduos finos (sulco gerados na produção das chapas) e 14% aos grossos (casqueiros e aparas) (FREIRE et al., 2013). Estima-se que no Estado do Espírito Santo, que é responsável pelo beneficiamento de cerca 90% das rochas do País, sejam produzidos cerca de 1,5 Mt de resíduos (VIDAL et al., 2014).

Agregar valor a estes resíduos é um dos principais desafios enfrentados pelo setor de rochas ornamentais, juntamente com sua correta destinação. Alguns estudos foram desenvolvidos nas últimas décadas com o foco de aproveitamento deste coproduto na obtenção de diversos (MACHADO et al., 2008; GADIOLI et al., 2012; TORRES et al., 2003; BABISK, 2009; ALVES, 2008; F-C. CHANG et al., 2010; FREIRE et al. 2010; QUEIROZ, 2019, e.g.). Algumas pesquisas que visam analisar a possibilidade de recuperação dos diamantes sintéticos dos resíduos de rochas, utilizando técnicas de beneficiamento de minérios foram desenvolvidas na última década pelo Núcleo Regional do Cetem no Espírito Santo – CETEM/NRES. Como exemplo, os estudos de Souza e Vidal (2013, 2014) realizados com resíduos de rochas silicáticas coletados diretamente das unidades de beneficiamento, em que os autores realizaram ensaios de elutriação, separação em meio denso e outras técnicas de classificação e concentração, obtendo-se teores de diamante na ordem de 44,86 g/T e 90,24 g/T, respectivamente. Egramphonte et al. (2019) utilizando técnicas de concentração gravítica e ensaios em meio denso obtiveram teores de 60,6 g/T no beneficiamento de resíduos coletados diretamente do corte de uma rocha quartzítica. Dando continuidade a esta prática, Almeida e Vidal (2019) realizaram o beneficiamento do resíduo coletado no sistema de decantação em tanques dos efluentes dos teares multifio diamantados. Neste sistema, o resíduo mais denso é concentrado previamente na primeira fase de separação do efluente, possibilitando a concentração dos diamantes sintéticos ao longo de várias serradas. Utilizando o peneiramento, ensaios de flotação e em meio denso, os autores obtiveram a teores de diamantes sintéticos na ordem de 6 Kg/T. Em outro estudo, dando continuidade a esta forma de coleta em tanques de decantação, Sopenetto (2020) realizou ensaios exploratórios com resíduos de rochas graníticas, com o uso de técnicas flotação e concentração meio denso, chegando a teores de diamantes da ordem de 0,12% (1,25 kg/t) do total do resíduo processado. Estes dois estudos demonstraram que as quantidades de diamantes sintéticos recuperados variam consideravelmente de acordo com o processo de tratamento aplicado.

Considerando os bons resultados obtidos da aplicação destas técnicas de beneficiamento de minério para recuperação dos diamantes sintéticos, colaboradores do NRES submeteram ao Programa Centelha no Espírito Santo um projeto de pesquisa visando definir uma rota ótima de recuperação destes diamantes, baseados nos conhecimentos adquiridos pela equipe do CETEM. Esse programa está sendo promovido pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI), financiado pela Finep e executada pela Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES).

O desenvolvimento deste projeto envolve técnicas de beneficiamento de minérios que estão consolidadas no meio acadêmico e industrial. Inicialmente visa-se o dimensionamento de um circuito ótimo de processamento através de uma fase laboratorial bem estruturada. Os resíduos do processo de serragem de blocos no Brasil são compostos por uma significativa variedade de minerais, visto a diversidade geológica dos materiais beneficiados atualmente nas empresas de rochas ornamentais brasileiras. Desta forma, os resíduos produzidos nas indústrias oriundos de serradas de diferentes litotipos, formam uma mistura contendo muitos minerais, sendo que cada um apresenta propriedades distintas e influenciarão na escolha do tipo de beneficiamento mais adequado para a recuperação do diamante sintético. Ou seja, um processo tecnológico adequado para concentração e separação de um mineral nem sempre é efetivo para um mineral similar, sendo importante uma caracterização que apresentem avaliações quantitativas ou semiquantitativas do minério beneficiado.

Desta forma, o presente projeto apresenta o plano de fomento aprovado pelo Programa Centelha e os critérios iniciais selecionados para a coleta dos resíduos provenientes da serragem com multifio que nortearão a etapa laboratorial e piloto da pesquisa.

## **2. Objetivos**

O objetivo geral da do presente trabalho é apresentar o projeto de fomento classificado na fase final do Programa Centelha, que visa definir, em escala de laboratório e piloto, uma rota de beneficiamento do resíduo oriundo do processo de serragem de blocos de rochas ornamentais em teares multifio diamantados e apresentar os trabalhos iniciais realizados com dos resíduos coletados em fases distintas de tratamento destes.

## **3. Materiais e Métodos**

O resumo do projeto de fomento aprovado na fase final do Programa Centelha é apresentado a seguir, seguindo a metodologia escolhida para o desenvolvimento da atividade de recuperação dos diamantes sintéticos e testes de eficiência destes quando incorporados em ferramentas diamantadas voltadas para o próprio setor de rochas ornamentais.

- Fase de ensaios laboratoriais: considerando a coleta do resíduo das principais fontes potenciais de aproveitamento (resíduos produzidos e coletados diretamente de empresas, bem como presentes em aterros industriais, considerando os materiais de diferentes tipos litológicos).

- Fase de ensaio piloto: considerando os resultados obtidos na fase laboratorial para a operacionalização em escala piloto;
- Fase de teste do protótipo: realizado pela produção de ferramentas diamantadas em conjunto com empresas parceiras (produtores de fios diamantados e produtores de rebolos abrasivos de polimento) e testes de eficiência destas ferramentas em simulador de polimento de rochas e em teares multifio diamantados;
- Fase de avaliação econômica da aplicação da rota de beneficiamento definida. Esta fase visa determinar o preço mínimo do produto, levantar os custos de capital (CAPEX) e levantamento dos custos operacionais (OPEX).

### **3.1. Ensaios Laboratoriais de Classificação dos Resíduos**

O primeiro passo para o desenvolvimento da rota de beneficiamento dos resíduos foi conhecer as características granulométricas dos resíduos para a determinação da quantidade a ser coletada em etapas futuras, de acordo com o tipo de resíduo processado, definido pela forma de tratamento industrial. Desta forma, foi realizada a coleta de 3 tipos de resíduos para identificar a taxa de recuperação do peneiramento das faixas com presença do diamante sintético, sendo: 1 resíduo da serragem e polimento de rochas graníticas, coletado diretamente no sistema de filtragem dos efluentes; 1 resíduo coletado em tanques do sistema de decantação de efluentes do tear multifio e; 1 resíduo de origem desconhecida, coletado em aterro industrial de uma associação em Cachoeiro de Itapemirim.

Cerca de 160 kg de amostra foram submetidos à secagem por 3 dias à temperatura ambiente, pesadas e peneiradas à úmido em peneiras de coluna. A escolha da sequência de peneiramento foi baseada nos estudos realizados previamente (ALMEIDA e VIDAL, 2019), levando em consideração a presença dos diamantes sintéticos de granulometria entre 700  $\mu\text{m}$  a 150  $\mu\text{m}$ , sendo as faixas de 28-35 / 35-48 / 48-65 e 65 -100 *mesh*. Esta fase inicial visou analisar as condições granulométricas das diferentes amostras coletadas para a execução dos ensaios de flotação segundo o planejamento experimental estabelecido.

## **4. Resultados e Discussões**

Os resultados apresentados a seguir referem-se a etapa exploratória de tratamento dos resíduos por meio de peneiramento, realizadas com o intuito de se conhecer previamente a taxa de aproveitamento em cada faixa selecionada, para orientação de coletas futuras destinadas a ensaios de flotação, com base no planejamento experimental.

### **4.1. Ensaios Exploratório de Peneiramento dos Resíduos**

Os resíduos coletados foram nomeados em A (resíduos processados por filtro prensa), B (resíduos de tanques de decantação) e C (resíduos de aterro). As amostras foram classificadas nas faixas apresentadas na Tabela 1. Os resultados obtidos pela recuperação em cada faixa foram utilizados para a realização do planejamento dos

experimentos de flotação, de acordo com as dimensões da célula do equipamento pertencente ao laboratório de beneficiamento de minério do Instituto Federal do Espírito Santo, em Cachoeiro de Itapemirim, onde será realizada a etapa laboratorial.

Tabela 1. Nomenclatura das amostras coletadas e planejamento experimental dos ensaios de flotação.

Amostras	Faixas peneiradas (#)					Flotação		
	28/35	35/48	45/65	65/100		Espumante	Reagente	% Sólido
<b>A – 150 kg</b>	A1	A2	A3	A4	<b>Níveis</b>	-1	-1	-1
					<b>das</b>			
<b>B – 175 kg</b>	B1	B2	B3	B4	<b>variáveis</b>	0	0	0
<b>C – 16- kg</b>	C1	C2	C3	C4		1	1	1

Para a realização do planejamento dos experimentos da fase laboratorial, considerou-se a metodologia utilizada por Sopelleto (2020), em ensaios utilizando células de 1 litro, com percentual de sólidos médio de 15 %. A matriz dos experimentos da fase laboratorial, que será realizada na próxima etapa do projeto, foi definida com o auxílio do programa Statistica 10.0, em 3 níveis de variações para cada fator do ensaio, totalizando 16 ensaios necessários para a definição das rotinas mais eficientes, considerando os percentuais de sólidos, de reagentes e de espumantes do processo. Considerando o volume máximo de sólidos admitidos nesta célula (200g) será necessária a recuperação de 3,2 kg para a realização dos ensaios referentes ao planejamento dos experimentos. Desta forma, é apresentado na tabela 2 o volume em cada faixa processada no peneiramento, a taxa de recuperação respectiva e a quantidade mínima necessária para se executar a etapa de flotação, baseada no planejamento experimental.

Tabela 2. Resultados do peneiramento e quantidade necessária de resíduos para os experimentos futuros.

Amostra	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	C1	C2	C3	C4
<b>Quantidade Retida (kg)</b>	1.23	1.08	1.34	1.75	0,07	0,070	0,12	0,17	1,26	1,17	1,44	1,14
<b>Quantidade Retida (%)</b>	0,83	0,72	0,90	1,17	0,04	0,04	0,07	0,10	0,79	0,73	0,90	0,72
<b>Quantidade Necessária (kg)</b>	388	444	356	274	800	800	4571	3200	405	438	356	444

Por meio da análise do aproveitamento do resíduo peneirado foi possível perceber que os diferentes tipos de resíduos resultaram diferentes taxas de recuperação. Os resíduos oriundos do filtro prensa (B) resultaram em menores taxas de recuperação, principalmente por sua composição ser também de parte dos efluentes provenientes do polimento, tornando seu processamento pouco viável para a fase de planejamento dos

experimentos, pois para se obter a quantidade necessária para realização dos ensaios é exigida a coleta e peneiramento de uma quantidade significativa de resíduos somente para esta fase. Os outros dois resíduos processados mostraram uma boa recuperação de peneiramento, resultando em quantidades viáveis de coleta para execução de ensaios de flotação.

## **5. Conclusão**

É importante ressaltar que todo o material consumido no Brasil durante a manufatura de ferramentas abrasivas diamantadas provém de importação altamente taxada e mesmo assim, não há fabricantes desse material em território nacional. Com isto, a atividade de recuperação dos diamantes pode ser uma alternativa competitiva no mercado de ferramentas abrasivas, visto que a mineração de rochas ornamentais tem grande importância na balança comercial nacional e, principalmente no estado do Espírito Santo.

A ideia de recuperar o diamante sintético do resíduo da serragem das rochas ornamentais, em um setor de grande importância econômica e social para o estado do ES e que descarta milhões de toneladas de resíduos anualmente em aterros, pode ser uma forma de valorizar os resíduos da serragem de rochas. Já está demonstrado a capacidade técnica de se recuperar esse insumo com técnicas de tratamento de minérios, visando seu retorno ao setor de rochas ornamentais como um novo produto. Tal projeto vislumbra, a partir dos preceitos de Economia Circular e Mineração Urbana, a oportunidade de reintroduzir na economia algo que até descartado pela indústria.

Diversas empresas produtoras de ferramentas diamantadas estão instaladas no país e os maiores custos na produção dessas ferramentas são os relacionados aos grãos de diamante sintético. Dessa forma, é interessante para tais empresas a possibilidade da obtenção de uma matéria-prima com menor custo. Não há no momento nenhuma empresa/entidade que recupere esse insumo com fins lucrativos, o que impulsiona essa ideia inovadora no setor de rochas. Além disto, a realização deste estudo, abre um leque para o desenvolvimento de outras linhas de pesquisas ligadas diretamente ao desenvolvimento tecnológico do setor de rochas ornamentais, com grande impacto científico nacional e internacional.

É inegável a mudança social que um empreendimento mineiro proporciona à comunidade local. Desde serviços em mecânica pesada até serviços de hospedagem e alimentação a presença da mineração enfatiza a demanda de mão de obra local. A possibilidade de fornecimento de um produto reutilizado com as mesmas condições técnicas de um produto novo e por um menor preço, alavancam ainda mais as perspectivas da introdução de um novo setor colaborador na indústria capixaba de rochas.

## **6. Agradecimentos**

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida (processo: 301590/2020-6). Aos colaboradores do CETEM/NRES. Ao meu Supervisor Dr. Francisco Hollanda. Ao IFES/Cachoeiro, na figura dos Técnicos Murilo Agrizze e Carlos Agrizze. Aos colaboradores do NRES Gustavo Egramphonte e Victor Moza pelo auxílio na realização dos ensaios laboratoriais.

## 7. Referências Bibliográficas

- ALMEIDA, P.F.; VIDAL, F.W.H. Avaliação da recuperação de diamantes do resíduo de serragem em teares multifio. In: **VIII Jornadas do Programa de Capacitação Institucional**, CETEM-MCTI, Rio de Janeiro, Brasil, 7p., 2019
- BABISK, M. P., **Desenvolvimento de vidros sodo-cálcicos a partir de resíduos de rochas ornamentais**, Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia – IME, Rio de Janeiro – RJ, 2009.
- 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., 2019.
- F-C. CHANG, M-Y. LEE, S-L. LO, J-D. LIN. Artificial aggregate made from waste stone sludge and waste silt. **Journal of Environmental Management** 91, pp 2289-2294, (2010).
- FREIRE, L. C.; CASTRO, N. F.; SILVEIRA, L. L. L. Aproveitamento dos resíduos de lavra e beneficiamento de rochas ornamentais. In: **Jornada PCI do CETEM**, 2., Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2010.
- FREIRE, L. C.; CASTRO, N. F.; VIDAL, F. W. H. Aproveitamento dos resíduos de lavra e beneficiamento de rochas ornamentais. In: **Jornada PCI do CETEM**, 3., Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013.
- 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** Vols. 727-728 (2012) pp 1057-1062. Trans Tech Publications, Switzerland: 2012.
- MACHADO, R. V., RIBEIRO, R. C. C. E ANDRADE, F. V., Utilização de rejeitos oriundos do corte de rochas ornamentais na correção da acidez e adubação de solos tropicais, **XVI Jornada de Iniciação Científica do Cetem**, Rio de Janeiro – RJ, 2008.
- SOPELETTO, M.V.S.; MAGALHAES M. P.; VIDAL, F.W.H. (2020). Recuperação dos diamantes sintéticos por flotação do resíduo do corte de rochas ornamentais com multifios. **Revista Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**. (No prelo).
- SOUZA, D. V.; VIDAL, F. W. H. (2013) 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. Recuperação do diamante contido no resíduo serragem de rochas ornamentais em teares multifio. In: **XXII Jornada de Iniciação Científica**, CETEM-MCTI, Rio de Janeiro, Brasil, 3p., 2014.
- TORRES, P., FERNANDES, H.R., AGATHOPOULOS, S., TULYAGANOV, D.U., FERREIRA, J.M.F. Incorporation of granite cutting sludge in industrial porcelain tile formulations. **Journal of the European Ceramic Society** 24 (2004) 3177–3185. Elsevier Ltd, 2003. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2003.10.039
- VIDAL, F. W. H.; AZEVEDO, H. C. A.; CASTRO, N. F. **Tecnologia de rochas ornamentais: pesquisa, lavra e beneficiamento**. 1 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral/CETEM/MCTI, p. 329-398. 2014

# **Monitoramento e previsão operacional de sistemas de desaguamento de polpas minerais com auxílio de modelos matemáticos**

## **Monitoring and operational forecasting of mineral pulp dewatering systems with the support of mathematical models**

**Rafaella Fernanda de Almeida**  
Bolsista PCI, Eng. Química, D.Sc.

**Sílvia Cristina Alves França**  
Supervisora, Eng. Química, D. Sc.

### **Resumo**

O processamento de minérios cada vez mais finos torna-se um grande desafio para a eficiência dos sistemas de separação sólido-líquido. Entretanto, a previsão do comportamento e eficiência do desaguamento ainda é feita de maneira empírica, sendo necessário um estudo mais aprofundado das condições e especificidades operacionais das novas tecnologias disponíveis. A primeira etapa do projeto consiste em caracterizar a amostra quanto às variáveis (distribuição granulométrica, carga superficial resultante e área superficial específica) envolvidas no processo de espessamento e filtração, com base nas equações que descrevem essas operações unitárias, para posterior determinação da influência das mesmas na eficiência de desaguamento de polpas minerais com elevado teor de finos.

**Palavras chave:** separação sólido-líquido; finos; desaguamento; filtração.

### **Abstract**

The processing of ores rich in fine particles becomes a major challenge for the efficiency of solid-liquid separation systems. However, the prediction of dewatering behavior and efficiency is still done in an empirical way, requiring a more in-depth study of the operational conditions and specificities of the new technologies available. The first step of the project consists in characterizing the sample as to the variables (particle size distribution, net surface charge and specific surface area) involved in the thickening and filtration operations, based in the equations which describe these unit operations, for later determination of their influence on the dewatering process of fine mineral slurry.

**Key words:** solid-liquid separation; fine particles; dewatering; filtration.

## 1. Introdução

Os sistemas de separação sólido-líquido (em especial a sedimentação e a filtração) têm se tornado cada vez mais importantes e desafiadores devido à expansão nas operações de processamento mineral. Os concentrados minerais obtidos por processos a úmido, por exemplo, por flotação, ou polpas minerais transportadas por um mineroduto, devem ser desaguados a fim de atingir o mais baixo teor de umidade residual do material após a filtração, para reduzir os custos de secagem ou para dar continuidade às etapas posteriores, por exemplo, o processo de pelletização, como no caso de minério de ferro (OLIVEIRA et al., 2004).

A separação de partículas de um fluido pelo processo de sedimentação se dá pela ação da gravidade sobre as partículas. A velocidade terminal de sedimentação  $v$  de uma partícula isolada em movimento no fluido é dada pela Equação 1 (FRANÇA e MASSARANI, 2018).

$$v = \frac{\mu_f}{D_p \rho_f} \left[ \left( k_1 \frac{C_D Re^2}{24} \right)^{-1,20} + \left( \frac{C_D Re^2}{k_2} \right)^{-0,60} \right]^{-0,83} \quad (1)$$

Onde  $D_p$  é o diâmetro da partícula,  $\rho_f$  é a densidade do fluido,  $\mu_f$  é a viscosidade do fluido,  $Re$  é número de Reynolds e  $C_D$  é coeficiente de arraste da partícula,  $k_1$  e  $k_2$  são constantes, dados pelas expressões (2,3,4 e 5):

$$Re = \frac{v D_p}{\mu_f} \quad (2) \quad C_D Re^2 = \frac{4 \rho_f (\rho_s - \rho_f) g D_p^3}{3 \mu_f^2} \quad (3)$$

$$k_1 = 0,843 \log_{10} \frac{\phi}{0,065} \quad (4) \quad \text{e} \quad k_2 = 5,31 - 4,88\phi \quad (5), \text{ onde } \phi \text{ é a esfericidade.}$$

No processo de filtração, a polpa escoar por ação da pressão contra o meio filtrante, resultando na separação entre o filtrado e a torta. O fenômeno é expresso pela Equação 6 (FRANÇA e MASSARANI, 2018).

$$\frac{dt}{dV} = \frac{\mu_f}{A(\Delta P)} \left[ \frac{\langle \alpha \rangle V \rho_f C}{A} + R_m \right] \quad (6)$$

Onde  $t$  é tempo de filtração,  $V$  é o volume de filtrado,  $A$  é área de filtração,  $\Delta P$  é queda de pressão no filtro,  $\langle \alpha \rangle$  é a resistividade média da torta,  $C$  é a concentração de sólidos na polpa que alimenta o filtro e  $R_m$  é a resistência do meio filtrante.

O processamento de minérios cada vez mais finos mostra a necessidade de avanços nos estudos sobre desaguamento. Além disso, o rigor das leis de proteção ambiental que limitam as condições de disposição de rejeitos e efluentes industriais no meio ambiente também tem papel essencial nos desafios tecnológicos e operacionais para remoção e reutilização da água utilizada nos processos de separação sólido-líquido (MANONO, 2019; OLIVEIRA et al., 2004).

## **2. Objetivos**

Estudar as variáveis envolvidas nas operações de separação sólido-líquido, com base nas equações matemáticas que as descrevem. Nesta etapa do trabalho serão avaliadas a distribuição granulométrica, carga superficial resultante e área superficial específica das partículas, para estabelecer, posteriormente, uma possível correlação entre as mesmas e a eficiência de desaguamento.

## **3. Material e Métodos**

### **3.1 Material**

Amostras de concentrado de minério de ferro, com diferentes quantidades de partículas finas e ultrafinas, provenientes de uma usina de beneficiamento de Minas Gerais foram submetidas à caracterização física e físico-química.

### **3.2 Métodos**

#### **3.2.1 Distribuição granulométrica**

A determinação de distribuição granulométrica da amostra foi realizada por peneiramento com 30L de água. Utilizou-se a seguinte série de peneiras: 65, 100, 150, 200, 325, 400 e 635 mesh. Após o peneiramento, as frações retidas em cada faixa foram secas na estufa a 105 °C e pesadas.

Utilizou-se também a técnica de difratometria a laser, por meio do equipamento Malvern Mastersizer 2000, para caracterização da fração de granulometria mais fina presente na amostra.

#### **3.2.2 Determinação da carga superficial resultante**

A determinação de carga superficial resultante das amostras do concentrado bem como das amostras de finos e suas misturas foi realizada em equipamento da série Malvern Zetasizer Nano, na faixa de pH de 2 a 12, utilizando solução eletrolítica indiferente (KCl 0,01 M) e soluções diluídas de HCl e KOH para ajuste do pH. Nessa análise mede-se a mobilidade eletroforética das partículas constituintes da polpa, e o potencial zeta é calculado. As medidas foram realizadas para a faixa de pH mencionada, sendo medidas por varredura em meio ácido e em seguida em meio alcalino.

#### **3.2.3. Determinação da densidade**

A densidade das amostras foi determinada por picnometria a hélio, no picnômetro da marca Micromeritics modelo AccuPyc II 1340. O procedimento consiste em preencher  $\frac{3}{4}$  do volume da cápsula do equipamento com amostra, anotar sua massa e preenchê-la no respectivo campo indicado no software de operação do equipamento. Em seguida, a densidade em g/cm<sup>3</sup> é obtida em triplicata, sendo informado o valor da média e o desvio padrão.

### 3.2.4 Determinação da superfície específica pelo método Blaine

A área superficial específica (externa e interna) das partículas é um parâmetro de grande importância em operações de desaguamento, pois tem influência direta na reologia da polpa mineral, bem como na operação de filtragem (porosidade). A área superficial específica é medida em permeabilímetro de Blaine e segue a norma ABNT NBR 16372 (ABNT, 2015).

A área superficial específica da amostra é determinada pela Equação 7,

$$S = k \frac{\sqrt{\varepsilon^3} \sqrt{t}}{\rho(1-\varepsilon)\sqrt{0,1\eta}} \quad (7)$$

Onde  $S$  é a superfície específica em  $\text{cm}^2/\text{g}$ ,  $k$  é a constante de calibração do aparelho,  $\varepsilon$  é a porosidade da camada compactada,  $\rho$  é a massa específica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $t$  é a média dos tempos determinados (s) e  $\sqrt{0,1\eta}$  é o parâmetro que é função da viscosidade do ar e é determinado pela temperatura (tabelada no Anexo A da norma ABNT NBR 16372:2015).

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1 Caracterização das Amostras

Segundo a classificação Sivamoham (1990), partículas finas estão abaixo de  $100 \mu\text{m}$  e superfinas estão abaixo de  $20 \mu\text{m}$ . Os resultados de distribuição granulométrica para o concentrado são apresentados na Figura 1a com 50% da massa passante em  $37 \mu\text{m}$ , sendo classificada como fina. Na Figura 1b nota-se que 50% das partículas dessa amostra apresentam granulometria abaixo de  $18 \mu\text{m}$ , classificadas, então como superfinas. A mistura de 1% (p/p) de amostra de superfinos no concentrado não promove alteração visível na distribuição granulométrica ( $D_{50}$  em  $37 \mu\text{m}$ ); já a adição de 4% (p/p) tende a deslocar a curva de distribuição granulométrica para a esquerda alargando-a ( $D_{50}$  em  $32 \mu\text{m}$ ). Uma ampla faixa de distribuição granulométrica resulta em uma torta mais compacta e, conseqüentemente, de maior umidade (WAKEMAN, 2007).

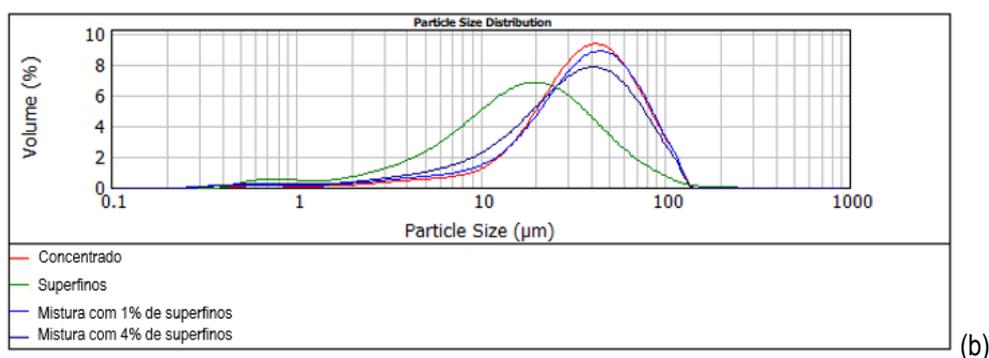
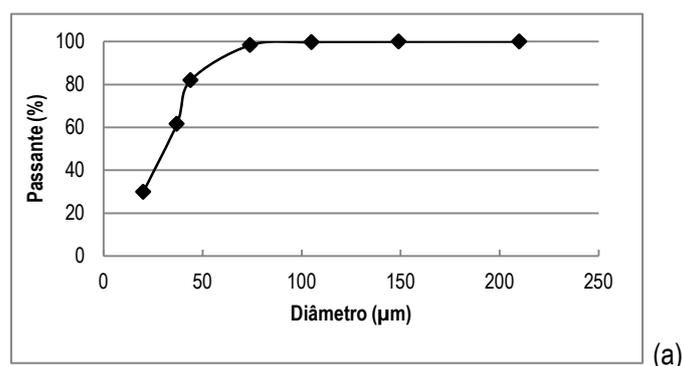


Figura 1. Curva de distribuição granulométrica das amostras: (a) peneiramento a úmido e (b) difratometria a laser

Tabela 1. Diâmetros característicos da amostra

Amostra	D(10) (µm)	D(50) (µm)	D(90) (µm)
Concentrado	13,63	37,89	80,11
Superfinos	4,06	17,14	49,54
Mistura com 1% de superfinos	10,56	37,52	80,61
Mistura com 4% de superfinos	7,59	32,56	76,82

A determinação de carga superficial resultante, por meio de medidas de potencial zeta, tem o objetivo de avaliar a estabilidade da polpa e a sinergia entre os reagentes utilizados (polímeros floculantes, dispersantes, etc), necessários às operações de separação sólido-líquido. Os resultados das análises (Figura 2) mostraram que o concentrado tem carga superficial resultante eletronegativa (-50 mV) na faixa de operação industrial (pH 11,8) e que a influência da adição de superfinos em percentuais de até 4%(p/p) é muito baixa ou pouco significativa na carga superficial resultante. Ou seja, espera-se que a adição de superfinos até este percentual no concentrado não aumenta a demanda por consumo de reagentes devido à carga superficial praticamente não ser alterada. Contudo, o elevado potencial eletronegativo da superfície das partículas da polpa implica em sua maior instabilidade e dispersão das partículas, o que torna mais difícil sua agregação. Isso implica em maior demanda por reagentes, principalmente floculantes, elevando a viscosidade da polpa. Conseqüentemente, a maior viscosidade levará à queda da taxa unitária de filtração (TUF) e produção de tortas mais úmidas.

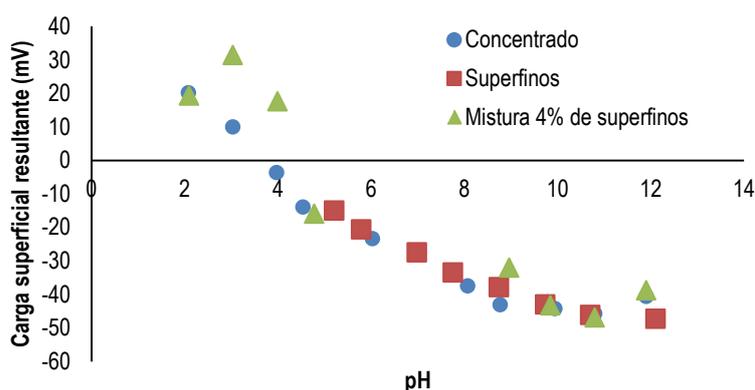


Figura 2. Carga superficial resultante para o concentrado, superfinos e mistura com 4% (p/p) de superfinos

#### 4.1 Área superficial Específica

Para realização do cálculo da área superficial específica foi determinada a densidade da amostra conforme descrito na Tabela 2. A densidade permite o cálculo da porosidade, que por sua vez é uma característica que influencia significativamente a etapa de filtragem, pois, uma maior porosidade implica na redução da resistividade e na diminuição da umidade da torta (WAKEMAN, 2007).

Tabela 2. Densidade da amostra.

Amostra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Erro (g/cm <sup>3</sup> )
Concentrado	5,27	
Superfinos	3,78	0,002
Mistura com 1% (p/p) de superfinos	5,28	0,001
Mistura com 4% (p/p) de superfinos	5,21	0,001

E então, pela Equação 7 obtiveram-se as seguintes áreas superficiais específicas pelo método de Blaine (Tabela 3).

Tabela 3. Área superficial específica pelo método Blaine.

Amostra	Área superficial específica (cm <sup>2</sup> /g)
Concentrado	1032,23
Superfinos	9674,00
Mistura com 1% de superfinos	1100,12
Mistura com 4% de superfinos	1362,73

Observa-se que houve um aumento de 6,5% da área superficial específica com a adição de 1% (p/p) de superfinos e de 32% com a adição de 4% (p/p) superfinos. A superfície específica expressa a área superficial por grama de um determinado produto e sua magnitude está ligada diretamente na eficiência da filtragem, uma vez que maiores valores devem-se às partículas de tamanhos menores, as quais promovem a menor

permeabilidade do meio filtrante, e consequentemente maior umidade da torta, prejudicando a produtividade da filtração e elevando os custos de produção (SMITH et al., 2018; RODRIGUES; RODRIGUES; RODRIGUES, 2019).

## 5. Conclusão

No presente trabalho, a adição de 1% (p/p) de partículas superfinais não promove grande mudança na distribuição granulométrica, porém a adição de 4% (p/p) resulta no alargamento da faixa resultando em uma torta mais compacta. A determinação da carga superficial resultante mostrou que a adição de partículas superfinais em uma polpa com carga superficial de elevada eletronegatividade (-50 mV), não alterou, de forma significativa, a carga superficial desta mistura, porém o elevado potencial eletronegativo da superfície das partículas da polpa implica em sua maior instabilidade e dispersão das partículas, exigindo maior demanda por reagentes e consequentemente a produção de tortas mais úmidas. Por fim, a adição de superfinos aumentou substancialmente a área superficial específica, mesmo que em pequenas quantidades, este parâmetro tem influência direta na reologia da polpa mineral. A compreensão do efeito da presença de finos nessas variáveis é importante para a realização das etapas posteriores do projeto e avaliação dos impactos no processo de filtração.

As etapas seguintes do trabalho contemplarão a influência das variáveis aqui estudadas no processo de agregação de partículas, espessamento e comportamento reológico da polpa espessada, para posterior avaliação do comportamento do empacotamento do leito de partículas na operação de filtração.

## 6. Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela concessão da bolsa através do programa PCI/CETEM/MCT; à supervisora Sílvia França e ao Caio Moura pela orientação e apoio, assim como ao CETEM pela infraestrutura.

## 7. Referências Bibliográficas

FRANÇA, S.C.A., MASSARANI G. Separação Sólido-Líquido. **Tratamento de Minérios**. 6 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Centro de Tecnologia Mineral, p. 597-644, 2018.

JI, Y., LU, Q., LIU, Q., ZENG, H. **Effect of solution salinity on settling of mineral tailings by polymer flocculants**. Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v.430, p. 29-38, 2013.

MANONO, M.S et al. **To Recycle or Not? A Bench Scale Simulation of Water Recirculation in Sulfidic Cu-Ni Ore Flotation**. In: IMWA Mine Water: Technological and Ecological Challenges. Cape Town, South Africa, p. 225-231, 2019.

NORMA BRASILEIRA. Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). **ABNT NBR 16372**, 2015.

OLIVEIRA, M.L.M., LUZ, J.A.M., LACERDA, C.M.M. **Espessamento e filtração**. Departamento de Engenharia de Minas. Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, 2004.

RODRIGUES F.A., RODRIGUES O.M.A., RODRIGUES R.A. **Influência das características do *pellet feed* de minério de ferro na etapa de filtração**. Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração, v.16, p.239-245, 2019.

WAKEMAN, R. **The influence of particle properties on filtration**. Separation and Purification Technology, v.58, p.234-241, 2007.

SIVAMOHAN, R. The problem of recovering very fine particles in mineral processing - a review. **International Journal of Mineral Processing**. Amsterdam, Holland: Elsevier Science Publishers B. V., v. 28, p. 247-288, 1990.

SMITH, J., SHERIDAN, C., VAN, D.L., NAIK, S., PLINT, N., TURRER, H.D.G. **Optimal ceramic filtration operating conditions for an iron ore concentrate**. Minerals Engineering, v.115, p.1-3, 2018.

## **Avaliação tecnológica da pintura Mural Jogos Infantis, de Candido Portinari**

### **Technological evaluation of Mural Painting Jogos Infantis, by Candido Portinari**

**Rosana Elisa Coppedê Silva**  
Bolsista PCI, Eng<sup>a</sup>. Geóloga, D.Sc.

**Roberto Carlos da Conceição Ribeiro**  
Supervisor, Eng<sup>o</sup>. Químico, D.Sc.

#### **Resumo**

Este trabalho visa a elaboração de um estudo científico e de conservação da obra mural Jogos Infantis, executada por Candido Portinari para o Palácio Gustavo Capanema, edificação construída no início do século XX, no período entre 1937 e 1943. Foram utilizadas técnicas de análises de Colorimetria e Fluorescência de Raio-X para a caracterização de pigmentos e argamassa que compõe a obra, cujos resultados visam determinar a materiais e técnica utilizada pelo artista como parâmetros para a elaboração de orientações de futuras ações conservativas e de restauro. Os resultados das análises indicaram alguns pigmentos conhecidos, com a presença de chumbo. A identificação de halita e gipsita nas argamassas indicam necessidade de cuidados na conservação da obra.

**Palavras chave:** Portinari, Pintura mural, Conservação, Preservação, Monitoramento ambiental.

#### **Abstract**

This work aims at conserving and elaborating a scientific study of the mural painting “Jogos Infantis”, conceived by Candido Portinari for the Gustavo Capanema Palace, a building built at the beginning of the 20th century, in the period between 1937 and 1943. Techniques of Colorimetry and X-Ray Fluorescence analyses were used for the characterization of pigments and mortar that composes the work, whose results aim to determine the materials and technique used by the artist as parameters for the elaboration of conservative and restoration guidelines. The analysis results indicated some known pigments, with the presence of lead. The identification of halite and gypsum in mortars indicates the need for care in the conservation of the work.

**Key words:** Portinari, Mural Paintings, Conservation, Preservation, Environmental Monitoring.

## **1. Introdução**

O Palácio Gustavo Capanema foi construído para ser a sede do Ministério da Educação e Saúde durante o Governo de Getúlio Vargas, tendo sido inaugurado em 1943. Sua construção teve grande importância por ser uma edificação moderna, possuindo obras de arte de importantes artistas brasileiros e europeus. Entre estes jovens artistas convidados para decorarem o edifício, destacava-se Candido Portinari, promissor pintor que havia ganhado o Prêmio de Viagem à Europa (1929/30).

Entre 1938 e 1945 Portinari trabalhou no Palácio onde desenvolveu temas específicos pela primeira vez: estas pinturas foram executadas na técnica de afresco para criar painéis murais, as suas primeiras obras de grandes dimensões, representando: “Jogos Infantis” (4,50 m x 12,80 m), “Coro” e “Escola de Canto” (4,50 m x 3,90 m cada).

Serão apresentados os resultados do estudo da pintura mural denominada “Jogos Infantis”, obtidos através da análise *in situ*, com equipamentos portáteis não destrutivos.

### **1.1. Candido Portinari**

Candido Portinari (Brodowski, 29 de dezembro de 1903 – Rio de Janeiro, 6 de fevereiro de 1962) foi um artista plástico brasileiro. Portinari pintou mais de cinco mil obras, de pequenos esboços e pinturas de proporções padrão, como O Lavrador de Café, até gigantescos murais, como os painéis Guerra e Paz, apresentados à sede da ONU em Nova Iorque em 1956, e que, em dezembro de 2010, graças aos esforços de seu filho, retornaram para exibição no Teatro Municipal do Rio de Janeiro.

Portinari é considerado um dos mais importantes pintores brasileiros de todos os tempos, sendo o pintor brasileiro a alcançar maior projeção internacional.

### **1.2. O mural Jogos Infantis**

Na figura 1 observa-se a pintura mural Jogos Infantis, na qual aparecem muitas crianças – uma monta a cavalo, outra brinca de cabra-cega, e tem pião, gangorra, arlequim, chapéu de soldadinho de papel. Os temas da infância repetem-se em muitos quadros: palhaços, espantalhos, meninos plantando bananeira, o jogo da amarelinha, bichos, garotos empinando papagaio.

Muitas dessas brincadeiras a gente já nem sabe mais como são, mas dá para ver que Portinari, “menino maluquinho” do início do século, que viveu até 1962, brincou a valer em pequeno. As cores que ele usava para pintar essas travessuras, no entanto, nem sempre eram as mais alegres. No mural Jogos Infantis, por exemplo, predominam diferentes tons de marrom.

### **1.3. Suporte Tecnológico ao Restauro**

Como não é possível a retirada de amostras de uma pintura, qualquer que seja a técnica, as duas ferramentas que mais vem sendo empregadas na investigação de bens culturais são a fluorescência de raios X portátil (XRF) e a espectroscopia Raman portátil. A primeira fornece a composição elementar de determinada área do objeto estudado, mas não revela a identidade das substâncias presentes, o que pode ser feito de modo inequívoco através da espectroscopia Raman. Nesse caso, um feixe de radiação laser de baixa potência é focalizado em um ponto de interesse no objeto e a radiação inelasticamente espalhada é coletada por uma lente e analisada em um monocromador ou interferômetro, fornecendo um espectro que é característico da espécie química ou das espécies químicas presentes.

## **2. Objetivos**

O objetivo da pesquisa é a caracterização dos pigmentos e argamassas que compõe a obra, a fim de determinar os materiais e as técnicas utilizadas pelo artista, como parâmetros para a elaboração de orientações de futuras ações conservativas e de restauro.

## **3. Material e Métodos**

### **3.1. Mapeamento de Danos**

A Figura 1 apresenta os pontos onde se realizaram as medições com equipamentos portáteis de Colorimetria e fluorescência de raios-x no mural “Jogos Infantis” de Candido Portinari, assim como os danos observados na obra.

### **3.2. Caracterização Química**

Para determinação da composição química por fluorescência de raios-X, foi usado o equipamento portátil *FRX S1 Turbo SD*, da Bruker, capaz de identificar elementos químicos presentes na base dos painéis de afresco, assim como dos elementos químicos dos pigmentos. O software utilizado permite obter uma semi quantificação dos elementos presentes, útil quer para a identificação dos materiais usados na pintura, quer para a caracterização de eventuais produtos de alteração.

### **3.3. Determinação de Cor e Brilho**

A análise colorimétrica e de brilho foi realizada utilizando um colorímetro *Guide Sphere Gloss* da marca *BYK* obtendo valores correspondentes às cores nos eixos *a*, *b* e *L*, além do brilho (*G*). Os resultados de coloração devem ser interpretados segundo a distribuição espacial das cores nas quais os materiais apresentam 3 valores dispostos nos eixos *a*, *b* e *L*. O eixo *a* indica a variação de cor do verde (-*a*) ao vermelho (+*a*), o eixo *b* indica a variação de cor do azul (-*b*) ao amarelo (+*b*), e o eixo *L* indica a variação do branco (100) ao preto (0).

### **3.4. Microscopia eletrônica de varredura – MEV**

Para a análise de microscopia eletrônica de varredura foi utilizado o equipamento TM3030Plus da marca Hitachi com o espectrômetro de raios-X por dispersão em energia acoplado da marca Bruker, modelo Quantax 70, usando 15kV. A amostra foi seca em estufa e o pó residual foi metalizado com banho de prata de espessura de 300 µm para facilitar a leitura no MEV-EDS.



- Perdas de massa
- Escorridos da grade do ar condicionado

Figura 1. Mural “Jogos Infantis” com indicação dos danos e pontos das medições de Colorimetria e de Fluorescência de Raio-X (mesmos pontos de leitura para ambas).

#### 4. Resultados e Discussão

O mapeamento de danos da figura 1 indica perdas de massa nos pontos vermelhos e mudanças cromáticas no ponto verde.

A Tabela 1 apresenta a distribuição espacial de cores segundo os padrões CIELAB de cada um dos pontos avaliados, onde se pode ter certeza das características colorimétricas nos eixos a e b, bem como da luminosidade (L) e do brilho (G).

Os valores de L dividem-se em 42 pontos inferiores a 50 e 37 pontos acima de 50, indicando o tom médio, que se verifica em boa parte da obra. Em termos de brilho, o valor máximo a ser atingido é de 100° e observa-se que quase todos os pontos não apresentam brilho, pois os resultados são inferiores a 1. Há uma exceção, que é o ponto 55, que apresenta um brilho mais elevado que os demais, devido à ação de um tipo de verniz naquele ponto. Os padrões a e b são responsáveis pela determinação das cores. De uma maneira geral, as cores predominantes são marrons, cinza, bege, rosa, ocre, verde e azul.

Tabela 1. Medidas de colorimetria do mural “Jogos Infantis”.

Amostras	Cor	Parâmetros CIELAB				Amostras	Cor	Parâmetros CIELAB			
		L*	a*	b*	G			L*	a*	b*	G
1		44.46	7.63	11.46	0.7	38		37.12	7.56	11.0	0.6
2		49.50	10.41	16.19	0.7	39		64.99	(-0.08)	13.55	1.0
3		60.17	5.44	22.95	2.1	40		48.8	4.37	14.15	9.2
4		51.05	0.94	8.17	0.6	41		46.84	0.07	25.48	3.1
5		53.71	3.40	15.95	2.9	42		42.55	2.72	20.44	11.6
6		45.05	3.84	12.68	1.3	43		68.6	5.3	28.57	2.4
6.1		44.82	0.80	6.47	0.4	44		43.98	8.55	24.64	0.4
7		53.45	(-3.26)	3.57	2.0	45		68.1	0.2	7.6	1.2
8		40.42	9.95	13.21	1.7	46		45.8	0.27	9.28	2.13
9		53.51	(-12.55)	28.59	1.8	47		45.68	4.54	13.05	0.3
10		48.32	4.48	33.25	2.8	48		63.32	3.05	26.14	2.6
11		38.71	3.39	6.94	2.5	49		58.62	4.47	8.22	1.1
12		45.01	9.85	15.16	0.6	50		67.28	20.90	50.61	1.4
12.1		41.18	5.35	10.67	0.4	51		66.23	8.45	61.44	1.9
13		54.62	10.92	29.97	0.8	52		63.46	2.69	7.8	1.0
14		38.81	1.30	29.74	0.4	53		45.42	5.99	19.54	1.6
15		48.11	0.31	7.67	1.3	54		46.3	11.35	16.09	3.5
16		34.88	0.59	7.21	1.1	55		71.5	0.3	5.63	9.7
17		51.88	1.61	16.45	0.8	56		73.56	0.4	13.82	4.0
18		68.66	(-0.27)	12.84	1.0	57		43.07	7.72	15.15	1.3
19		64.35	0.84	11.11	3.1	58		64.08	0.51	6.52	1.3
20.1		48.33	(-9.01)	1.13	0.7	59		55.01	9.92	41.83	1.1
20.2		42.91	(-8.34)	2.64	1.7	60		69.66	3.84	5.51	2.1
21.1		69.06	0.31	9.39	2.9	61		75.35	0.28	10.53	1.3
21.2		53.49	5.15	14.53	1.8	62		39.25	2.96	6.16	0.8
22		65.05	(-4.44)	3.37	1.7	63		56.73	1.31	11.72	2.0
23		58.01	0.36	9.30	0.7	64		43.7	4.5	11.6	1.2
24		33.61	3.34	19.98	1.5	65		71.3	0.5	12.2	1.6
25		56.52	(-0.22)	6.91	1.2	66		39.2	12.0	14.0	0.4
26		52.0	(-3.68)	2.4	1.5	67		46.29	2.7	10.1	1.4
27		44.03	1.83	28.59	1.3	68		54.04	0.93	8.83	6.2
28		60.3	1.58	5.43	1.1	69		43.4	1.16	7.08	0.8
29		39.40	3.88	5.83	0.3	70		43.15	1.94	11.99	0.5
30		65.88	2.16	12.92	2.2	71		44.73	2.3	10.47	2.0
31		38.98	2.25	0.05	0.2	72		53.86	0.61	6.14	2.0
32		56.37	3.58	1.39	2.2	73		42.0	2.89	10.3	2.0
33		50.68	6.29	17.57	1.4	74		42.15	7.55	15.91	0.4
34		36.33	0.05	26.96	0.6	75		47.3	7.3	13.5	0.7
35		61.00	1.82	9.87	3.7	76		37.77	0.81	6.0	0.7
36		37.83	(-0.03)	6.12	0.3	77		62.6	9.13	10.6	1.9
37		50.2	1.91	10.8	1.9	78		65.81	8.55	12.28	8.3
38		37.12	7.56	11.0	0.6	79		96.53	(-0.97)	0.66	0.0

Em relação à composição química da pintura, a Tabela 2 apresenta o resultado dos principais elementos encontrados e que estão relacionados com a composição dos pigmentos utilizados em cada área cromática do painel.

De uma maneira geral, há uma presença marcante de alguns elementos que são os de maior proporção em quase todos os pontos de leitura na obra, que são o zinco variando de 21% a 95%, chumbo variando de 0,7% a 43%, silício, variando de 2,8% a 33%, cromo variando de 0,1% a 14%, cobalto variando de 0,1% a 8%, e, em diferentes trechos, relacionados com a carga mineral presente nos pigmentos. Outro elemento que aparece com grande significância é o ferro, que em alguns pontos ultrapassa 22%.

Por tratar-se de uma pintura mural, e de acordo com a grande quantidade de zinco presente, podemos deduzir que uma camada de branco de zinco foi aplicada antes da pintura propriamente dita.

Outros pigmentos também podem ser indicados, com base nas tabelas 1 e 2: ocre castanho ( $\text{FeO}_3$ ), ocre vermelho ( $\text{Fe}_2\text{O}_2$ ), azul de cobalto ( $\text{CoO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ ), amarelo de cromo ( $\text{PbCrO}_4$ ), verde veridiano ( $\text{Cr}_2\text{O}$ ), vermelho de chumbo ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ).

Tabela 2. Elementos presentes no mural “Jogos Infantis”.

Amostras	Elementos Químicos (%)											
	Si	Ti	Cr	Fe	Mg	Mn	Al	Co	Ni	Zn	Zr	Pb
1	16,00	0,40	0,20	3,50	1,80		10,00	0,40	0,07	64,00		4,00
2	20,2	0,4	2,8	5,8		0,1		1,4	0,2	69,0	0,3	
3		0,1	2,0	0,5		0,1		0,8	0,1	86,0		3,3
4	10,2	0,1	1,3	1,8	9,4		8,1	0,3	0,1	63,5	0,4	4,6
5	7,6	0,1	0,6	1,0				0,2	0,1	85,4		4,8
6	19,7	0,4	3,9			0,2		1,5	0,2	63,4		4,0
6,1	28,7	0,4	11,9	8,3		0,2	18,0	2,7	0,2	27,6		1,9
7	5,0		1,2	2,2	0,1			0,6	0,1	87,0	0,2	3,6
8	3,9	0,1	0,7	0,99	0,1			0,2	0,03	93,5		1,6
9	9,2	0,1	0,3	0,6				0,2		89,2	0,3	
10	7,4	0,2	3,3	7,0		0,2		1,0	0,1	72,0		5,2
11	7,0	4,3	3,3	7,0		0,2		1,0	0,1	72,0		5,2
12	13,2	2,8	2,8	12,0		0,2	5,8	1,0	0,1	72,0		5,2
12,1	7,1	6,3	29,5	2,6		0,7		0,4		44,3	0,3	7,2
13	7,8	0,2	0,5	1,8		0,7		0,2		88,5		1,3
14	16,5	0,2	0,5	4,3		0,2	10,6	0,5	0,1	62,9	0,3	3,8
15	14,6	0,2	0,5	1,5		*	10,8	0,3	0,1	66,5	0,5	5,0
16	7,8	0,3	0,4	5,2		0,2		0,6		82,9		2,5
17	12,2	0,4		1,3		*	6,6	0,2	0,04	77,8		1,5
18	14,4	0,1	0,1	0,8		0,1		0,1		84,3		
19	8,8	0,3		1,0		*	5,9	0,2		69,8		14,0
20	3,3	0,1	0,06	1,4		0,1		1,1		78,0		5,2
20,2	16,9	0,7	1,96	2,9			6,2	1,6	0,2	65,2		4,3
21	3,3	0,1	0,1	0,2		0,1		0,1		94,2		2,0
22	13,0	0,2	0,2	1,0	19,0		13,0	0,2	0,1	50,2		3,0
23	4,2			0,2						94,4		1,2
24	14,6	0,2		0,7			9,2	0,6	0,1	72,5	0,3	4,9
25	7,2	0,1		0,4				0,1	0,0	90,1		2,2
26	4,8	0,3		0,2				0,1		93,2	0,1	1,3
27	30,2	0,4		3,8				0,5	0,1	64,7		
28	7,2			0,3				0,1		91,2	0,2	1,0
29	27,1	0,4	0,1	4,4				0,5				43,2
30	6,0	0,4	0,3	0,2				0,1	0,0	92,9		
31	20,8	0,3	0,1	12,0	8,1	0,5	27,3	8,0	1,2	20,3	0,2	1,7
32	5,3	0,2	0,7	2,0				0,7	0,1	91,2		
33	9,5	0,2	1,2	3,0		0,2		0,4	0,1	81,1		4,2
34	9,7	0,4	0,9	3,6		0,1		0,4	0,1	82,3		2,1
35	4,9	0,1	1,8	2,5		0,1		0,4	0,1	85,1		4,3
36	20,0	0,3	2,0	1,5	37,2	0,1	17,0	0,2	*	20,4		1,0
37	5,5	0,2	0,1	3,0				0,5	0,1	75,0	0,1	15,5
38	8,8	0,7	0,6	5,7		0,1		0,6	0,1	81,4	0,1	1,9
39	6,9	0,6	0,1	1,2				0,3	0,1	67,5		14,1
41	33,0	0,3	0,6	14,0	8,3	1,7	12,0	1,5		21,0		0,7
42	11,5	22,4	3,0	22,0			6,8	3,7		27,2	0,1	2,3
43	14,0	1,0		0,7			13,0	0,2		67,3		4,2
44	26,0	0,4	14,0	6,0	2,0	3,0	11,0	0,8	0,1	37,0	0,3	1,7
45	3,2	0,1		0,1				0,1		95,3		1,2

Tabela 2a. Elementos presentes no mural “Jogos Infantis”.

Amostras	Elementos Químicos (%)											
	Si	Ti	Cr	Fe	Mg	Mn	Al	Co	Ni	Zn	Zr	Pb
46	17,0	0,3	1,1	1,7		0,1		0,4	0,1	79,4		
47	15,2	0,5		1,7			7,8	0,2	0,1	73,6		1,0
48	7,3	0,1		0,9	2,5		3,8		0,1	65,0		20,1
49	4,0	0,1	0,1	0,4				0,7	0,1	94,3		1,6
50	5,5	0,1	0,1	0,2				0,1	0,2	93,9		
51	10,9	0,2	0,1	0,7		0,0		0,1	0,0	85,6		2,3
52	4,8			0,2					0,0	94,0		1,2
53	12,8	0,4	1,3	6,4				0,7	0,1	74,5		3,9
54	24,3	0,2	0,2	1,2				0,2		57,0	0,2	
55	3,6	0,1	0,1	0,3				0,1	0,1	89,6		6,2
56	4,1	0,1		0,5				0,1		85,5		9,7
57	6,9	0,1	0,1	0,5				0,2	0,1	85,5		6,7
58	22,5	0,3		1,0				0,2	0,1	0,6		
59	11,0	0,3		2,7				0,3		70,6		15,0
60	2,8	0,1	0,1	0,2			4,1	0,5	0,1	86,4		5,5
61	5,0			0,3				0,1		89,0		6,0
62	14,6	0,4	0,4	11,0		0,6	11,2	1,3	0,1	56,0	0,5	3,5
63	6,0	0,2	0,4	1,0				0,1		90,0		2,1
64	16,2	0,6	0,4	5,2				0,6	0,1	75,0		1,9
65	4,8			0,2				0,1		90,8		4,0
66	9,9	0,3		7,0			4,6	0,7	0,1	75,0		2,5
67	13,3			1,0	23,8			0,2	0,1	58,5	0,2	2,7
68	5,0	0,2	0,1	2,0		0,1		0,2	0,1	93,0		
69	12,7	0,3	1,7	4,0		0,9	5,1	0,5	0,1	73,7		1,6
70	19,0	0,4	4,2	5,0			8,2	0,5	0,1	60,1		2,4
71	16,0	0,4	0,2	5,2			12,9	0,6	0,1	51,5	0,3	3,2
72	12,0		0,1	0,7				0,2	0,1	81,0		6,0
73	24,0	0,4	1,0	8,0			9,9	0,9	0,1	53,0		3,4
74	10,0	0,4	0,1	3,0		0,1	4,0	0,4	0,1	82,0		
75	16,5	0,3	0,2	4,3		0,2		0,6	0,1	76,0		1,8
76	15,0	0,3	0,5	2,1			7,1	0,3		72,0	0,3	3,0
77	4,6			1,3		0,1		0,2		91,8		1,8
78	7,3	0,2	0,0	1,1		0,1		0,2	0,0	89,2		2,0
79	6,6	0,1	0,0	1,1		0,1		0,3	0,1	89,4		2,4

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi feita em amostras de argamassa e de sujidades coletadas das janelas. Os resultados indicaram a presença de halita e gipsita, que são alterações oriundas da poluição atmosférica e da proximidade do mar. As alterações podem estar relacionadas com a reação do cálcio das argamassas com o enxofre da poluição e a halita fruto do spray salino. Essa camada se deposita na superfície da obra e pode acelerar a degradação.

## 5. Conclusão

Pode-se concluir que os principais danos na obra são perdas de massa e mudanças cromáticas. Os tons são médios a escuros, sem brilho, porque a maior parte dos valores de L são inferiores a 50 e as cores predominantes são marrons, cinza, bege, rosa, ocre, verde e azul. Essas cores estão relacionadas com os pigmentos minerais utilizados na obra, ocre castanho ( $\text{FeO}_3$ ), ocre vermelho ( $\text{Fe}_2\text{O}_2$ ), azul de cobalto ( $\text{CoO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ ), amarelo de cromo ( $\text{PbCrO}_4$ ), verde veridiano ( $\text{Cr}_2\text{O}$ ), vermelho de chumbo ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ). Em termos de composição química, o elemento em maior proporção é o zinco com teores em média de 70%, possivelmente associado ao pigmento de branco de zinco. Os teores de chumbo, que tanto são citados no Brasil como responsáveis pela morte de Portinari foram evidenciados no mural.

## 6. Referências Bibliográficas

GARCIA, R. Traços ocultos de Portinari. Revista Pesquisa FAPESP, Edição 276, fevereiro de 2019. Disponível em <https://revistapesquisa.fapesp.br/tracos-ocultos-de-portinari/> Acesso: em 16/10/2020.

OLIVEIRA, L.F.C., BOSCÁN, J.C.R.P., SANTOS, P.S. & TEMPERINI, M.L.A. Identificação por Microscopia Raman de Pigmentos da Pintura a Óleo “Retrato de Murilo Mendes” de Candido Portinari. QUÍMICA NOVA, 21(2) (1998).

# **Avaliação da toxicidade de elementos terras raras para diferentes bioindicadores**

## **Toxicity evaluation of rare earth elements for different bioindicators**

**Tamine Martins Roldão**  
Bolsista PCI, Bióloga, M.Sc.

**Silvia Gonçalves Egler**  
Supervisora, Bióloga, M.Sc.

### **Resumo**

Nos últimos anos tem havido um crescente interesse pelos elementos terras raras (ETR) devido a suas aplicações variadas, principalmente em altas tecnologias. O maior uso destes elementos, leva ao aumento da probabilidade de contaminação ambiental, levando a necessidade de avaliações ecotoxicológicas dos ETR visando à proteção ambiental. O presente estudo visou avaliar o efeito de três ETR, sobre o brotamento, sobrevivência e biomassa de organismos terrestres pertencentes a dois níveis tróficos. Foram estudados os efeitos tóxicos de samário, lantânio e neodímio sobre a sobrevivência de *Eisenia andrei* (oligoqueta detritívoro) e brotamento de sementes de *Lactuca sativa* (produtor) e a biomassa de ambos. Samário foi o elemento menos tóxico para ambos os organismos. Lantânio foi o elemento mais tóxico para a sobrevivência de *E. andrei*. Em relação a biomassa, neodímio foi o elemento menos tóxico. Para *L. sativa* neodímio foi o elemento mais tóxico em relação ao brotamento. Foi observado um efeito subletal (biomassa) nos ensaios com *L. sativa*, sendo lantânio o elemento mais tóxico. Produtores foram mais sensíveis aos ETR em estudo do que detritívoros. Novos ensaios ainda serão realizados para avaliar o efeito de misturas de samário, lantânio e neodímio para as diferentes espécies estudadas.

**Palavras chave:** elementos terras raras, toxicidade, bioindicadores.

### **Abstract**

In recent years there has been a growing interest in rare earth elements (REE) due to their varied applications, mainly in high technologies. The greater use of these elements leads to an increased in the likelihood of environmental contamination, leading to the need for ecotoxicological assessments of REE, aiming at environmental protection. The present study aimed to evaluate the effect of three REE, on the growth and survival of terrestrial organisms belonging to two trophic levels. The toxic effects of samarium, lanthanum and neodymium on the survival of *Eisenia andrei* (detritivore earthworm) and seedlings of *Lactuca sativa* (producer) were studied. Samarium was the least toxic element for both organisms. Lanthanum was the most toxic element for the survival of *E. andrei*. In relation to biomass, neodymium was the least toxic element for this organism. For *L. sativa* neodymium was the most toxic element in relation to germination. A sublethal effect (biomass) was observed in the tests with *L. sativa*, with lanthanum being the most toxic element. Producers were more sensitive to ETR under study than detritivores. New trials will still be carried out to evaluate the effect of mixtures of samarium, lanthanum and neodymium for the different species studied.

**Key words:** rare earth elements, toxicity, bioindicators.

## 1. Introdução

Os elementos terras raras são um grupo de elementos da tabela periódica composto pelos 15 lantanídeos (do lantânio ao lutécio) além do escândio e ítrio, totalizando 17 elementos químicos situados no grupo III B (BARRY; MEEHAN, 2000). Estes elementos estão presentes naturalmente em vários países, no entanto, a China é o país que detém as maiores reservas de ETR e também é o maior produtor e consumidor mundial de óxidos de ETR. Estes elementos possuem propriedades espectroscópicas e magnéticas consideradas únicas, levando a uma ampla variedade de aplicações, principalmente em altas tecnologias, o que vem causando o aumento da demanda e conseqüentemente do interesse por estes elementos (MARTINS; ISOLANI, 2005).

A aplicação na agricultura (em fertilizantes), descarte inapropriado de materiais contendo estes elementos, a mineração e o processamento são as principais fontes de poluição por ETR. Esta poluição em conjunto com a baixa reciclagem, pode gerar acúmulo destes elementos no meio ambiente (CARPENTER et al., 2015). O acúmulo ambiental de ETR pode causar o aumento dos efeitos tóxicos em regiões contaminadas, tornando essencial o biomonitoramento e avaliação ecotoxicológica dos ETR, no entanto, os impactos ambientais e efeitos ecotoxicológicos dos ETR ainda são pouco conhecidos (BARRY; MEEHAN, 2000).

Sabe-se que os ETR têm a capacidade de acumular em organismos vivos (ocupar sítios de ligação de cálcio e magnésio), solo e ecossistemas hídricos, além de interagir com outros elementos e influenciar em processos biológicos e funções celulares. Como no exemplo do cálcio, os ETR podem substituir elementos essenciais no organismo, interferindo no metabolismo e reações celulares, podendo levar a efeitos tóxicos, no entanto a forma como essa interação ocorre, tanto no meio ambiente quanto nos organismos vivos, ainda não foi completamente compreendida (GONZÁLEZ et al., 2015).

Já foram relatados efeitos positivos de ETR no crescimento de vegetais em cultivo, principalmente quando estes organismos estão passando por estresse hídrico levando a aplicação destes ETR (mais usados lantânio, cério, praseodímio e neodímio) nos cultivos junto com os fertilizantes, da mesma forma eles são utilizados na pecuária junto com o alimento, visando a melhora dos organismos cultivados (BARRY; MEEHAN, 2000). Apesar de serem aplicados na agricultura, foi relatado que a exposição a altas concentrações de ETR podem causar efeitos como a redução do crescimento e redução da germinação de sementes (parâmetros que serão avaliados neste estudo) (CARPENTER et al., 2015).

Atualmente há poucos registros de contaminação por lantanídeos, no entanto a exposição ambiental e humana vem aumentando (PAGANO et al., 2015) e já podem ser encontrados registros de bioacumulação em solos, vegetais e em cabelo humano (HERRMANN et al., 2016).

A ecotoxicologia é uma subárea da toxicologia ambiental que tem como objetivo avaliar os efeitos gerados por contaminantes na biota, levando em consideração a influencia de fatores naturais e antrópicos. É utilizada como ferramenta para avaliação de risco, auxiliando na criação de valores orientadores para disposição ambiental e na tomada de decisões visando a preservação do meio ambiente (COSTA et al., 2008). Para a realização destes estudos são aplicados, além das análises físico-químicas, bioensaios de toxicidade, uma vez que análises físico-

químicas não possuem a capacidade de elucidar qual substância ou misturas causam o efeito tóxico, e nem como a amostra influencia os organismos expostos, assim as duas ferramentas são complementares para a realização de uma avaliação ambiental (COSTA et al., 2008).

## 2. Objetivos

Avaliar o efeito de lantânio, samário e neodímio, elementos terras raras, sobre a sobrevivência, brotamento e biomassa de organismos terrestres bioindicadores de ecotoxicidade.

## 3. Materiais e Métodos

Os ensaios de ecotoxicidade foram realizados com soluções de óxidos de lantânio (III – La<sup>3+</sup>), samário (III – Sm<sup>3+</sup>) e neodímio (III – Nd<sup>3+</sup>), solubilizados em ácido nítrico e diluídos em água deionizada. O pH ácido das soluções-estoque (cerca de 1,0) foi ajustado antes e após a preparação da diluição-teste com água deionizada para  $6,0 \pm 0,5$ . Este valor evita a precipitação do ETR na diluição-teste. 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 amplamente utilizados por pesquisadores da área.

Os resultados foram expressos em CL(I)<sub>50</sub> (concentração letal mediana inicial que causou toxicidade em 50% dos organismos testados comparados ao controle) e CI<sub>50</sub> (concentração de redução da biomassa em 50% dos organismos testados comparados ao controle). A CL<sub>50</sub> e a CI<sub>50</sub> têm relação inversa com a toxicidade, quanto menor seu valor, maior é a toxicidade. As análises estatísticas foram realizadas nos programas Excel 2010, *Trimmed Spearman-Kärber* (para mortalidade) e *Linear Interpolation* (para biomassa).

O cultivo de *E. andrei* foi realizado em esterco bovino curado, trocado mensalmente, com temperatura constante de  $20 \pm 2$  °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), umedecidos com soluções dos ETR em estudo entre 40 e 60% da CMRA (capacidade máxima de retenção de água), em cinco diferentes concentrações, mais o controle apenas com água deionizada. Os ensaios foram realizados em triplicata e distribuídos em recipientes-teste de 600 mL, devidamente identificados e contendo 200 g de amostra/réplica/diluição-teste (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 (biomassa). 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 letal mediana ( $CL_{50}$ ), 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-teste 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 granulometria de 0,4 e 0,8 mm), sobre os quais 40 sementes viáveis foram depositadas e cobertas com 90 g de meio de cobertura (areia de granulometria 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  $20 \pm 2$  °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. Para que o ensaio fosse considerado válido, 80% das sementes do controle devem germinar. Ao final, as sementes brotadas foram contadas, pesadas (peso úmido) e foi calculada a média  $\pm$  desvio padrão por diluição. Com os resultados obtidos, a  $CE_{50}$  foi calculada com o programa *Trimmed Spearman-Kärber* e a  $CI_{50}$  (concentração de inibição do crescimento em 50% das sementes) para a biomassa úmida foi calculada com o programa Interpolação gráfica (ENVIRONMENTAL CANADA, 2005). A  $CE_{50}$  e  $CI_{50}$  tem relação inversa com a toxicidade, quanto menor seu valor, maior é a toxicidade.

A diferença significativa entre os valores de  $CL_{50}$ ,  $CE_{50}$  e  $CI_{50}$  nos ensaios foi avaliada através da sobreposição ou não dos Intervalos de Confiança de 95%. Se os limites dos intervalos de confiança das  $CL_{50}$  e  $CE_{50}$  se sobrepuassem, a comparação foi realizada usando o erro padrão das diferenças médias (USEPA, 1985).

#### 4. Resultados Preliminares e Discussão

De acordo com a norma da EMBRAPA (1997) o pH das amostras de todos os ensaios foi medido em água e se manteve entre 5,5 e 6,5. Já no que diz respeito a umidade das amostras foi mantida entre 40 e 60% da CMRA (ISO, 2005).

A Tabela 1 apresenta os resultados dos ensaios agudos realizados com o bioindicador *E. andrei*. No que diz respeito aos resultados de mortalidade nos ensaios agudos de *E. andrei* (Tabela 1 – A) foi possível observar que lantânio foi o elemento mais tóxico, seguido por neodímio e o samário foi o elemento menos tóxico uma vez que não houve similaridade estatística entre os resultados obtidos. De acordo com Herrmann e colaboradores (2016) em um estudo com *Lumbriculus variegatus* a  $CL_{50}$  obtida foi de 18,8 mg/L para lantânio, indicando que a espécie terrestre seria menos sensível que a aquática ao ETR.

Em relação a biomassa (Tabela 1 – B), samário e lantânio apresentaram resultados similares e mais tóxicos que neodímio.

Tabela 1. Resultado dos ensaios ecotoxicológicos agudos de samário, lantânio e neodímio para o bioindicador *E. andrei*, nos parâmetros mortalidade (A) e biomassa (B). I.C.I = intervalo de confiança inferior, I.C.S. = intervalo de confiança superior, letras iguais = indicam diferenças não significativas entre os resultados.

(A)	Mortalidade			(B)	Biomassa		
	Elementos	CL <sub>50</sub> (mg/kg)	I.C. I. (95%)		I. C. S. (95%)	Cl <sub>50</sub> (mg/kg)	I.C. I. (95%)
Samário	2003,80 <sup>a</sup>	1985,37	2022,41	1863,13 <sup>a,d</sup>	1691,94	2268,25	
Lantânio	1773,43 <sup>b</sup>	1726,37	1821,77	1685,08 <sup>d</sup>	1661,04	1700,00	
Neodímio	1890,08 <sup>c</sup>	1826,21	1956,18	2275,66 <sup>e</sup>	2000,00	2300,00	

Não houve diferença significativa entre os resultados de samário (tabela 1 – A e B) quando comparados os parâmetros mortalidade e biomassa, em lantânio a biomassa foi o parâmetro mais sensível quando comparado à mortalidade, indicando que houve um efeito subletal significativo, em neodímio a mortalidade foi o parâmetro mais sensível.

Os resultados obtidos nos ensaios com *L. sativa* demonstraram que no brotamento (Tabela 2 – A), samário foi menos tóxico dos três ETR e lantânio e neodímio apresentaram resultados similares, sendo neodímio o elemento mais tóxico entre os dois.

Em relação a biomassa (Tabela 2 – B) samário foi similar a neodímio e lantânio o mais tóxico que os dois anteriores. Nos ensaios com *L. sativa* o parâmetro biomassa foi o mais sensível quando comparado a brotamento, o que sugere um efeito subletal significativo nos ensaios com *L. sativa*. 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 2. Resultado dos ensaios ecotoxicológicos de brotamento com samário, lantânio e neodímio para o bioindicador *L. sativa*, nos parâmetros brotamento (A) e biomassa (B). I.C.I = intervalo de confiança inferior, I.C.S. = intervalo de confiança superior, letras iguais = indicam diferenças não significativas entre os resultados.

(A)	Brotamento			(B)	Biomassa		
	Elementos	CE <sub>50</sub> (mg/kg)	I. C. I. (95%)		I. C. S. (95%)	Cl <sub>50</sub> (mg/kg)	I.C. I. (95%)
Samário	917,35 <sup>f</sup>	848,63	991,63	78,50 <sup>h</sup>	73,59	83,11	
Lantânio	832,65 <sup>f,g</sup>	747,33	927,70	61,39 <sup>i</sup>	58,25	66,82	
Neodímio	753,02 <sup>g</sup>	678,24	836,05	80,32 <sup>h</sup>	77,67	83,30	

Quando comparados os dois bioindicadores terrestres (Figura 1), o produtor *L. sativa* se mostrou mais sensível aos ETR em estudo que o detritívoro *E. andrei*, mesmo que a exposição de *E. andrei* tenha ocorrido por um período maior de tempo e que lantanídeos sejam aplicados junto a fertilizantes para estimular o crescimento de vegetais (BARRY; MEEHAN, 2000). É interessante ressaltar que enquanto o elemento mais tóxico para *E. andrei* foi o lantânio [similar ao ocorrido no estudo de Roldão e Egler (2018)], onde lantânio foi mais tóxico para as microalgas aquáticas dulcícolas do que os demais elementos estudados], o elemento mais tóxico para *L. sativa* foi neodímio, o mesmo ocorreu em Roldão e Egler (2018) onde neodímio foi o elemento mais tóxico para o consumidor primário dulcícola o microcrustáceo *D. similis*. Tanto os resultados dos ensaios com *E. andrei* quanto os ensaios com *L. sativa* discordam dos resultados encontrados por González e colaboradores (2015) que citaram que a toxicidade dos lantanídeos aumentaria com o aumento do número atômico.

## 5. Conclusão

Samário foi o elemento menos tóxico para ambos os organismos. Lantânio foi o elemento mais tóxico para *E. andrei*, com relação a mortalidade seguido por neodímio. Já com relação a biomassa, neodímio foi o elemento menos tóxico. Quando comparados os parâmetros mortalidade e biomassa, no caso do lantânio a biomassa foi o parâmetro mais sensível quando comparado a mortalidade para *E. andrei*, indicando que houve um efeito subletal significativo. Para *L. sativa* neodímio foi o elemento mais tóxico em relação ao brotamento entre os três ETR estudados. O parâmetro biomassa foi muito mais sensível quando comparado a brotamento, o que sugere um efeito subletal significativo nos ensaios com *L. sativa*, principalmente em relação a lantânio que foi o elemento mais tóxico. O nível trófico dos produtores, representado por *L. sativa* foi mais sensível aos ETR em estudo que o nível trófico dos detritívoros, representado por *E. andrei*. 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. Agradecimentos

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.

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.

ENVIRONMENT CANADA – **Biological test methods. Test for measuring emergence and growth of terrestrial plants exposed to contaminants in soils**. Environmental Protection Series, EPS 1/RM/45. Ottawa, Ontario, 2005, 159 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.

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—Screaming 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.

PAGANOVA, 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.

ROLDÃO, T. M.; EGLER, S. G.. Avaliação da toxicidade de dois elementos do grupo dos lantanídeos para organismos aquáticos. In: **VI Jornada do Programa de Capacitação Institucional – PCI/CETEM**. 2018. 8 p.

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.

# **Cobalto como subproduto de minérios de níquel lateríticos: mineralogia detalhada e caracterização tecnológica**

## **Cobalt as a byproduct of lateritic nickel ores: detailed mineralogy and technological characterization**

**Vivian Fernandes Moutinho**

Bolsista PCI, Geóloga.

**Reiner Neumann**

Supervisor, Geólogo, D. Sc.

### **Resumo**

A demanda de cobalto (Co) vêm crescendo progressivamente nos últimos anos, em especial por ser indispensável na produção de baterias íon-lítio, e a sua recuperação como subproduto de minério de níquel (Ni) laterítico pode expandir a viabilidade de produção nacional. A caracterização tecnológica detalhada destes minérios é essencial para definir os principais carreadores de Ni e Co e seus teores em diferentes frações granulométricas, e então permitir a definição de rotas de processamento adequadas ao tipo de minério. Amostras do horizonte limonítico e da pilha de acumulação (stockpile) de Barro Alto (GO) foram classificadas em intervalos granulométricos e analisadas por difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para determinação da mineralogia das amostras e caracterização das fases carreadoras de Ni e Co. A mineralogia das amostras de Barro Alto é composta predominantemente por goethita, hematita, quartzo, maghemita, cromita, minerais do grupo da caulinita-serpentina e da clorita, magnetita e gibbsita. Os maiores teores de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  são observados na amostra BS, nas frações 106x75 (0.6%), 212x150 (0.6%) e 300x212  $\mu\text{m}$  (0.7%), e o seu principal mineral carreador é a asbolana, apresentando um teor médio de CoO de 15.3% em massa.

**Palavras chave:** níquel laterítico, cobalto, asbolana, barro alto.

### **Abstract**

The demand for cobalt (Co) has considerably increased during the last decade, specially due to its indispensability for the production of lithium-ion batteries. The recovery of this element as a byproduct of lateritic nickel ores may enhance the national production feasibility of Co. A detailed characterization of these ores is essential to define the main Co carriers and its content in several ranges of particle size, supporting the definition of proper processing routes. Samples from the limonitic horizon and stockpile from the deposit of Barro Alto, in the state of Goiás, were divided into nine particle-size fractions and analysed by X ray diffraction (XRD), X ray fluorescence (XRF) and scanning electron microscopy (SEM) to determine the main mineralogy and characterize the Co carriers. The samples are mainly composed by goethite, hematite, quartz, maghemite, chromite, kaolinite-serpentine and chlorite group minerals, magnetite and gibbsite. The highest  $\text{Co}_3\text{O}_4$  contents were found in the stockpile sample, in the fractions between 106x75 (0.6%), 212x150 (0.6%) and 300x212  $\mu\text{m}$  (0.7%), and this element is essentially found in asbolane, which showed an average CoO content of 15.3 (wt%).

**Key words:** lateritic nickel ore, cobalt, asbolane, barro alto.

## 1. Introdução

Na última década houve um rápido desenvolvimento da indústria de baterias recarregáveis, impulsionando o aumento da demanda de cobalto (Co). Devido à esta crescente demanda e ao seu caráter essencial para diversas aplicações, o Co é reconhecido como mineral crítico pela União Europeia, elemento estratégico pelos Estados Unidos (COBALT INSTITUTE, 2017) e mineral estratégico, ou “mineral portador de futuro”, pelo Brasil (MME, 2010).

Depósitos de minério de níquel laterítico têm grande importância comercial, representando mais de 60% dos recursos globais de níquel (Ni) e contribuindo com cerca de 20-30% da produção comercial de cobalto (Co). Este minério é formado pelo intemperismo de rochas ultramáficas, principalmente em regiões tropicais, resultando no enriquecimento supergênico em Ni (0.66–2.4 wt%), assim como na concentração de teores econômicos de Co (0.01–0.15 wt%) (BUTT & CLUZEL, 2013).

Os principais grupos de minerais hospedeiros de Ni neste tipo de depósito são óxidos/hidróxidos de ferro (Fe), silicatos hidratados de magnésio (Mg), e/ou argilominerais. O Co, por sua vez, ocorre principalmente em óxidos de Mn, mas teores próximos a 0.2% de Co também são comumente observados em óxidos/hidróxidos de Fe (MARSH et al, 2013). Cada um destes grupos de minerais exige uma rota de processamento distinta devido às suas diferenças estruturais e químicas, o que torna imprescindível a caracterização detalhada da mineralogia e dos principais carreadores de Ni e Co neste tipo de minério (RIBEIRO et al, 2019).

## 2. Objetivos

Caracterizar a mineralogia de amostras do depósito de níquel laterítico de Barro Alto e determinar os teores de Co e as principais fases carreadoras deste elemento, visando sua recuperação como subproduto.

## 3. Material e Métodos

As amostras são provenientes da Mina de Barro Alto, propriedade da Anglo American Níquel, localizada em Goianésia, GO. A amostra BC corresponde ao horizonte limonítico da frente de lavra do depósito, enquanto BS foi coletada na pilha de acumulação do material.

As amostras iniciais, com aproximadamente 5 kg, foram secas, desagregadas até atingirem um tamanho máximo de partícula de 300 µm e quarteadas, para a obtenção de uma amostra cabeça (~50 g) e outra destinada a classificação granulométrica a úmido e a seco (~1,5 kg). Para a classificação granulométrica foram utilizadas peneiras com as seguintes aberturas: 300, 212, 150, 106, 75, 53, 45, 38 e 20 µm. Os produtos da classificação granulométrica e as alíquotas cabeça foram novamente homogeneizadas e quarteadas, em quarteador rotativo, obtendo-se alíquotas representativas para análises por difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para análise por FRX, as amostras foram reduzidas abaixo de 106 µm em moinho planetário com jarro e bolas de carbeto de tungstênio, programado para operar a 300 rpm durante 2 minutos. Posteriormente, misturou-se 2 g

de amostra a 0.6 g de ácido bórico ( $H_3BO_3$ ), e a mistura foi homogeneizada e prensada em prensa FLUXANA da VANEON, aplicando-se cargas de 10, 15 e 20 t por 10 segundos. Para DRX, o material foi reduzido até aproximadamente 10  $\mu m$  em um moinho micronizador McCrone, em jarro plástico com meio moedor de ágata e 15 ml de água deionizada. As amostras moídas foram secas em estufa a 60°C, desagregadas e homogeneizadas em grau de ágata e dispostas em suporte *backload*. As alíquotas destinadas a análise por MEV/EDS foram misturadas a ~0.5g de esferas de carbono amorfo, embutidas em resina epóxi, desbastadas e polidas.

As análises de DRX foram executadas em equipamento Bruker AXS D4 Endeavour e os difratogramas obtidos foram interpretados em software Bruker Diffrac.EVA 4.1. Os difratogramas interpretados foram refinados pelo método de Rietveld em software Topas 5.0. As seções polidas foram analisadas por microscópio eletrônico de varredura (MEV – FEI Quanta 400) acoplado a um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDS – Bruker Nano Esprit 800), operado a 20 kV e spot size 5. As análises químicas semiquantitativas de amostras bulk foram realizadas utilizando-se um espectrômetro por fluorescência de raios X Panalytical WDS-2 modelo AXIOS no modo *standardless*.

#### 4. Resultados e Discussão

As amostras são compostas majoritariamente por partículas menores que 38  $\mu m$  (Figura 1), sendo que a maior parte das suas massas pertencem a fração < 20  $\mu m$ .

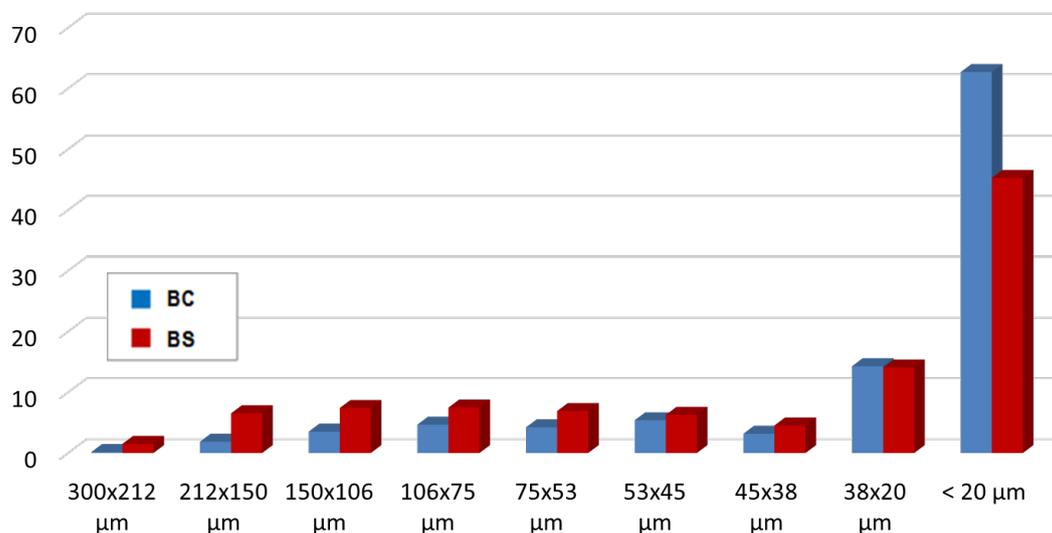


Figura 1. Distribuição granulométrica das amostras, em % de massa.

A composição química das duas amostras apresenta predominância de  $Fe_2O_3$ , com maiores teores deste componente nas frações mais finas (Tabela 1), devido a fina granulometria dos grãos de goethita, principal fase mineral que compõe o minério. A amostra BS apresentou teores de  $Co_3O_4$  acima de 0.1%, e os maiores teores deste elemento são observados nas frações mais grossas. O  $NiO$ , por sua vez, ocorre predominantemente nas frações mais finas de ambas as amostras, tendo como principal carreador a goethita.

Tabela 1. Análises químicas semiquantitativas, obtidas por FRX, em % de massa de óxidos.

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	NiO	SiO <sub>2</sub>	PPC	SOMA
<b>BC (Cabeça)</b>	3.6	-	2.5	76.9	0.5	0.2	1.3	3.1	11.7	99.8
<b>BC (&lt; 20 µm)</b>	3.7	-	1.0	77.4	0.5	0.2	1.4	3.4	12.2	99.7
<b>BC (38x20 µm)</b>	3.4	-	1.9	78.5	0.5	0.2	1.3	3.1	10.8	99.8
<b>BC (45x38 µm)</b>	3.4	-	3.5	78.3	0.6	0.2	1.2	2.9	9.7	99.8
<b>BC (53x45 µm)</b>	3.3	-	4.5	78.2	0.6	0.2	1.2	2.8	9.0	99.8
<b>BC (75x53 µm)</b>	3.5	-	4.6	78.8	0.5	0.2	1.2	3.0	8.0	99.8
<b>BC (106x75 µm)</b>	3.6	-	7.3	77.0	0.6	0.3	1.1	2.9	6.9	99.7
<b>BC (150x106 µm)</b>	4.5	-	13.1	69.5	1.1	0.3	0.9	2.9	7.3	99.7
<b>BC (300x150 µm)</b>	5.5	-	12.0	68.3	0.9	0.3	0.9	4.2	7.7	99.7
<b>BS (Cabeça)</b>	2.7	0.3	2.5	60.7	3.0	1.3	2.0	15.4	12.1	100.0
<b>BS (&lt; 20 µm)</b>	2.1	<0.1	1.0	67.2	2.0	0.7	1.9	11.2	13.7	99.8
<b>BS (38x20 µm)</b>	2.6	0.2	1.3	65.9	3.3	0.9	2.0	11.3	12.2	99.7
<b>BS (45x38 µm)</b>	2.6	0.2	2.0	64.3	3.6	1.1	2.1	11.7	12.1	99.7
<b>BS (53x45 µm)</b>	3.0	0.3	2.2	63.6	3.9	1.2	2.2	11.8	11.6	99.8
<b>BS (75x53 µm)</b>	3.2	0.4	2.5	61.4	4.2	1.5	2.3	12.9	11.4	99.7
<b>BS (106x75 µm)</b>	3.5	0.6	3.7	55.2	4.9	2.2	2.4	17.4	9.8	99.6
<b>BS (150x106 µm)</b>	4.1	0.3	7.5	37.1	5.4	2.8	1.8	32.7	8.1	99.6
<b>BS (212x150 µm)</b>	4.4	0.6	8.4	24.5	5.8	3.6	1.6	44.5	6.4	99.6
<b>BS (300x212 µm)</b>	4.5	0.7	7.6	14.8	4.8	3.5	1.3	57.2	5.4	99.6

Por DRX, identificou-se as seguintes fases cristalinas: goethita, hematita, quartzo, maghemita, cromita, minerais do grupo da caulinita-serpentina, minerais do grupo da clorita, magnetita e gibbsita. Os minerais mais abundantes na amostra BS são goethita e quartzo, enquanto BC apresenta maiores teores de goethita e hematita (Tabela 2).

Tabela 2. Quantificação das fases cristalinas, calculada no *software* Topas pelo método de Rietveld.

Teores expressos em % de massa.

RIETVELD REFINEMENT - PHASE QUANTIFICATION										
	Quartzo	Talco	Clorita	Maghemita	Magnetita	Cromita	Goethita	Gibbsita	Hematita	Caulinita
<b>BC</b>	0.8	0.0	0.6	2.5	3.0	3.5	73.3	0.6	13.5	2.1
<b>BS</b>	12.2	4.9	1.7	3.3	5.2	2.8	61.0	2.6	6.3	0.0

O principal carreador de Ni é a goethita, enquanto o Co ocorre predominantemente na asbolana, mineral que não foi identificado por DRX devido à sua baixa cristalinidade. Os grãos de asbolana estão presentes sobretudo nas frações mais grossas, ocorrendo especialmente na forma de agregados botrióides, e por vezes apresentando inclusões euédricas de quartzo (Figura 2). Variações composicionais são observadas entre os grãos, assim como em diferentes partes de um mesmo grão.

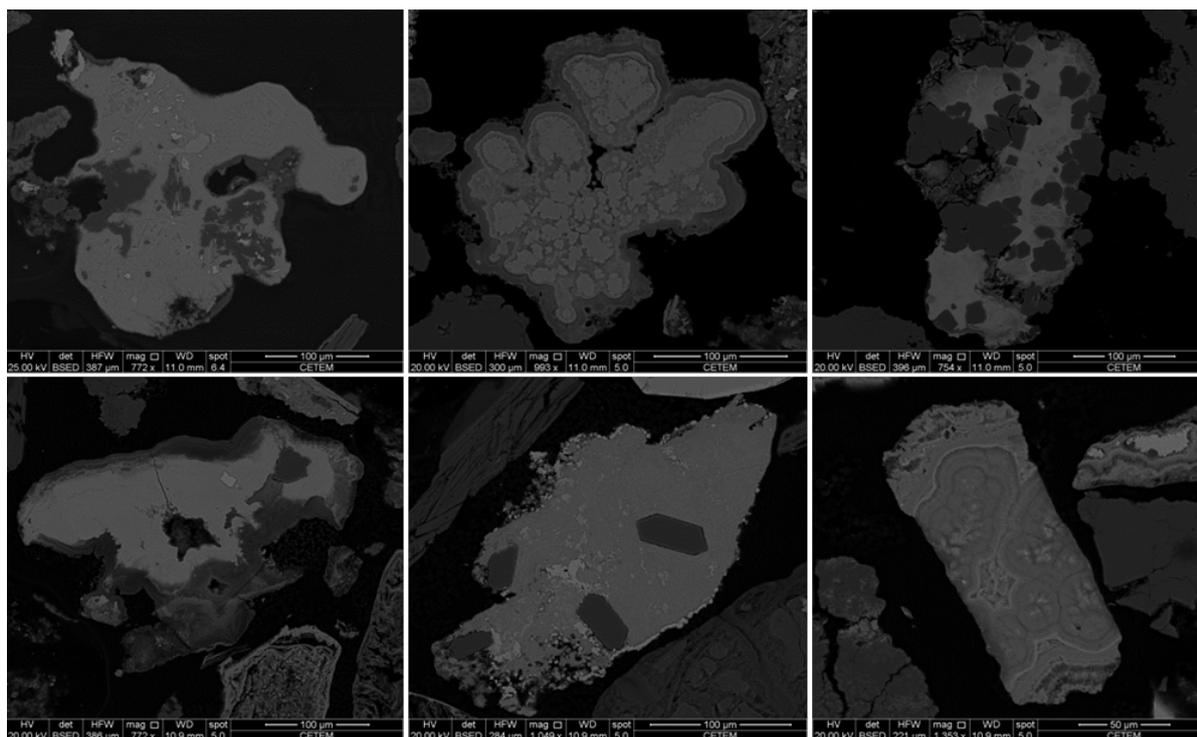


Figura 2. Imagens de elétrons retroespalhados de grãos de asbolana da amostra BS, obtidas por MEV.

A composição química média deste mineral, medida por análises químicas pontuais de EDS, é apresentada na Tabela 3. O teor médio de CoO nos grãos analisados é de 15.3%, e de NiO alcança 15.6% em massa. Portanto, além de ser a principal fase carreadora de Co, a asbolana também é uma importante fonte de Ni neste depósito.

Tabela 3. Composição química média, medida por EDS, dos grãos de asbolana da amostra BS. Valores expressos em % de massa normalizada.

Composição química média – Asbolana (n=25)												
Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	NiO	BaO	H <sub>2</sub> O	Soma	
0.2	0.8	7.9	1.0	0.2	35.2	6.7	15.3	15.6	0.1	16.7	100.0	

## 5. Conclusão

O minério de níquel laterítico de Barro Alto é composto predominantemente por goethita, hematita, quartzo, maghemita, cromita, minerais do grupo da caulinita-serpentina e da clorita, magnetita e gibbsita. As amostras têm como principal carreador de Ni a goethita, que se concentra nas frações mais finas, enquanto o Co está presente na asbolana, presente nas frações grossas. A amostra BS possui maiores teores de Co, alcançando 0.7% na fração 300x212 µm, que também apresenta maior quantidade de asbolana, cujos grãos têm um teor médio de 15.3% de CoO.

## 6. Agradecimentos

Agradeço a Anglo American Niquel pela coleta e disponibilização das amostras. Aos colegas de trabalho do projeto por todo o conhecimento compartilhado e auxílio. Ao CETEM pela infraestrutura, e aos diversos profissionais do centro que auxiliaram nas etapas de preparação de amostras, obtenção e interpretação dos dados.

## 7. Referências Bibliográficas

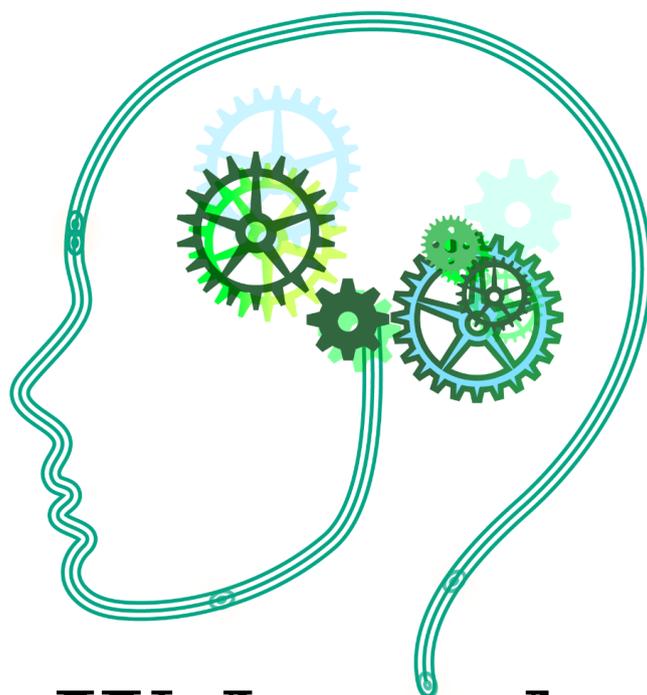
BRASIL, Ministério das Minas e Energia. **Plano Nacional de Mineração 2030 (PNM – 2030)**. Brasília: MME, 2010. Disponível em: < <http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/destaques-do-setor-de-energia/plano-nacional-de-mineracao-2030> >. Acesso em: 15 jun. 2020.

BUTT, C. R. M.; CLUZEL, D. Nickel Laterite Ore Deposits: Weathered Serpentinities. **Elements**, v. 9, n. 2, p. 123–128, 2013.

COBALT INSTITUTE. **History of Cobalt**. 2017. Disponível em: <<https://www.cobaltinstitute.org/history-of-cobalt.html>> Acesso em: 27 abril 2020.

MARSH, E.; ANDERSON, E.; GRAY, F. Nickel-cobalt laterites; a deposit model. **Mineral deposit models of resource assessment**. Scientific Investigations Report, 2010-5070-H. US Geological Survey, Reston, USA, 2013.

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.



IX Jornada

**PCI**

Sessão de Pôsteres

# **Extração por solvente de elementos de terras-raras presentes em pó de lâmpadas fluorescentes**

## **Solvent extraction of rare earth elements present in powder from fluorescent lamps**

**Ana Carolina Sales Pereira de Sousa**  
Bolsista PCI, Eng. Química.

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

### **Resumo**

Os Elementos de Terras-Raras (ETR) são muito importantes para o desenvolvimento de tecnologias emergentes e para uma economia mais sustentável. Entretanto, com sua disponibilidade limitada no mercado é necessário buscar alternativas para manter o mercado de terras-raras em equilíbrio. Dessa forma, pesquisas sobre reciclagem de ETR estão sendo direcionadas como uma forma de estratégia econômica de países dependentes de importação, para o desenvolvimento de uma economia mais sustentável e evitando uma mineração excessiva. As lâmpadas fluorescentes são uma importante fonte secundária de ETR devido à presença do pó fosfórico no seu interior. O processamento dos fósforos é semelhante ao utilizado no processamento de minérios de ETR, visando alcançar uma solução com mínimo de contaminantes, obtendo a separação e recuperação de ETR individuais. Portanto, o presente trabalho propôs uma estratégia de separação dos elementos de terras-raras a partir de lâmpadas fluorescentes, determinando a melhor rota para prosseguimento com o processo de extração. Resultando num fluxograma dos processos de lixiviação ácida, precipitação com ácido oxálico, calcinação, digestão ácida e extração por solvente.

**Palavras chave:** lâmpadas fluorescentes, terras raras, recuperação, rota de extração.

### **Abstract**

Rare Earth Elements (REE) are very important for the development of emerging technologies and for a more sustainable economy. However, with its limited availability in the market, it is necessary to look for alternatives to keep the rare earth market in balance. In this way, research on REE recycling is being directed as a form of economic strategy for import-dependent countries, towards the development of a more sustainable economy and avoiding excessive mining. Fluorescent lamps are an important secondary source of REE due to the presence of phosphor powder inside. Phosphorus processing is similar to that used in the processing of REE ores, aiming to achieve a solution with a minimum of contaminants, obtaining the separation and recovery of individual REE. Therefore, the present work proposed a strategy for the separation of rare earth elements from fluorescent lamps, determining the best route to proceed with the extraction process. Resulting in a flow chart of the processes of acid leaching, precipitation with oxalic acid, calcination, acid digestion and solvent extraction.

**Key words:** fluorescent lamps, rare earths, recovery, extraction route.

## 1. Introdução

Os elementos de terras raras (ETR) estão se tornando cada vez mais importantes na transição para uma economia verde, devido ao seu papel essencial no desenvolvimento de tecnologias emergentes. Contudo, devido à grande e crescente demanda interna, a China que produz cerca de 90% de todas as terras-raras restringiu sua cota de exportação de tais elementos podendo causar sérios problemas para usuários de ETR fora da China e, portanto, também para o desenvolvimento de uma economia mais sustentável (BINNEMANS et al., 2013; TAN et al, 2015, XIE et al., 2014).

Dessa forma, a alta demanda por ETR para uma grande variedade de aplicações vem se tornando uma situação crítica, sendo necessário buscar alternativas para manter o mercado de ETR em equilíbrio (BINNEMANS et al. 2014, TUNSU et al. 2015). Para enfrentar o desafio de fornecimento de ETR, é proposto por Binnemans et al. (2013) uma estratégia, incorporada a uma política extensa de matérias-primas, que inclua a reciclagem de produtos em fim de vida útil, ao invés da mineração, como uma forma recomendada de recuperação de ETR. Pesquisas estão sendo realizadas para analisar categorias de produtos em fim de vida, tais como: produtos que contenham fósforo, ímãs permanentes e baterias de NiMH (TUNSU et al. 2015).

Como uma importante fonte secundária, as lâmpadas fluorescentes são revestidas interiormente pelo pó fosfórico cujos principais componentes de interesse são os ETR (XIE et al., 2014). Sua composição química é muito complexa, com grandes variações de composição entre países e fabricantes. Os processos de reciclagem de ETR em lâmpadas fluorescentes ainda estão em fase de laboratório, havendo a necessidade de métodos eficientes de separação e pré-concentração para as frações de interesse, a fim de garantir a viabilidade econômica de potenciais processos industriais para recuperar os ETR em tais produtos (TUNSU et al. 2015). Isso só pode ser alcançada através do desenvolvimento de rotas de reciclagem eficientes e totalmente integrada (BINNEMANS et al., 2013).

Os processos de reciclagem do fósforo das lâmpadas fluorescentes através de processos hidrometalúrgicos são muito semelhantes aos processos utilizados para a extração de ETR de minérios, contendo muitos trabalhos na literatura científica relevantes para a recuperação de fósforo de lâmpadas gastas e esses métodos estão resumidos em várias revisões (BINNEMANS et al., 2013; TAN et al., 2015). Visando contribuir com pesquisas na recuperação de ETR de lâmpadas fluorescentes pós-consumo, este trabalho faz parte da linha de pesquisa do projeto “Tecnologia, inovação e sustentabilidade no cooperativismo: modelo de gestão de resíduos eletroeletrônicos a partir do conceito de mineração urbana”, contemplado na Chamada CNPq/SESCOOP nº 07/2018 - Faixa B, coordenado pela Dra. Ellen C. Giese no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

## 2. Objetivos

Propor um fluxograma do processo de extração e recuperação dos elementos de terras-raras presentes no pó fosfórico de lâmpadas fluorescentes pós-consumo, determinando a melhor rota para prosseguimento com o processo de extração por solvente.

### 3. Material e Métodos

A partir de uma revisão da literatura científica, sobre o tema de artigos relevantes para a recuperação de fósforo de lâmpadas pós-consumo e diferentes métodos de extração, analisou-se uma possível rota para a extração de elementos de terras-raras a partir do pó de lâmpada fluorescente através de métodos hidrometalúrgicos. O processo inicial abrange a lixiviação do pó fosfórico com ácido clorídrico. Através de um planejamento experimental do tipo fatorial incompleto, realizado por Gonçalves e Giese (2019), foram definidas as melhores condições de extração com HCl (HCl 2 mol L<sup>-1</sup>, 20% de sólido, 60°C, 4hrs). Em seguida, após o processo de filtração, o licor resultante deve ser alcalinizado com NaOH até pH = 2,5. Tal pH é necessário para que ocorra a precipitação de todos os elementos de terras-raras em solução com a adição de ácido oxálico, sob aquecimento de 60°C, obtendo-se assim precipitados na forma de oxalato. Ao término da precipitação, o resíduo resultante deve ser calcinado à temperatura de 1000 °C para a obtenção de óxidos. Em seguida, a digestão do resíduo em HCl deve ser realizado para prosseguir com o processo de extração por solvente para recuperar os ETR.

### 4. Resultados e Discussões

Os processos hidrometalúrgicos têm o objetivo de obter uma solução concentrada contendo o produto de interesse e o mínimo de contaminantes possível. Isso se aplica tanto à extração de ETR de minérios quanto ao processamento de produtos em fim de vida. Suas vantagens abrangem a capacidade de lidar com quantidades mais baixas e complexas, nos quais muitos contaminantes estão presentes e resultam em alta pureza do produto, pode ser operada em uma escala relativamente pequena e o custo de capital é relativamente menor do que outros métodos (TAN et al., 2015; TUNSU et al. 2015).

De acordo com a análise bibliográfica realizada, o presente trabalho propôs uma possível rota para extração de elementos de terras-raras a partir de pó fosfórico de lâmpada fluorescente, conforme apresentado no fluxograma da Figura 1.

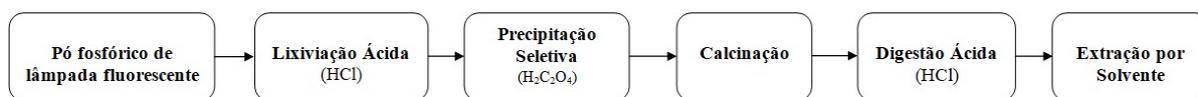
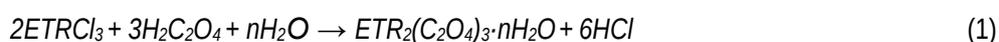


Figura 1. Fluxograma proposto com as principais etapas de extração e recuperação de ETR.

Com uma grande variação de composição entre países, os principais componentes das lâmpadas fluorescentes contendo ETR são os fósforos vermelhos Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> (YOX), os fósforos verdes LaPO<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> (LAP), (Gd, Mg) B<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> (CBT), (Ce, Tb) MgAl<sub>11</sub>O<sub>19</sub> (CAT) e os fósforos azuis BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> (BAM). Dados os possíveis fósforos da lâmpada, a fração reciclada de fósforo da lâmpada contém seis elementos de terras-raras: La, Ce, Eu, Gd, Tb, Y. Além disso, muitos outros elementos estão presentes: Al, Si, P, Ca em concentrações relativamente grandes e Ba, Sr, Mg, Mn, Sb, Cl, F, Hg, Pb, Cd em concentrações menores (BINNEMANS et al., 2013).

Na primeira etapa do processo, um dos principais desafios da lixiviação é conseguir a dissolução completa de todos os ETR. Os estudos do processo de lixiviação para o pó são realizados com diferentes ácidos e relatados por Rabah (2008), De Michelis et al. (2011), Innocenzi et al. (2016, 2017) e Ippolito et al. (2017), tendo a eficiência da lixiviação por HCl relatado por Otto e Wojtalewicz-kasprzac (2012). Os fósforos vermelhos são mais facilmente dissolvidos por soluções de HCl, isso se deve à menor solubilidade de sulfatos ETR em comparação com cloretos ETR (ZHANG et al., 2013). Contudo, a lixiviação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> evita a dissolução de cálcio, bário e chumbo devido à formação de sulfatos insolúveis, mas isso também leva à coprecipitação de ETR, resultando em perdas de material reciclável potencial (De MICHELIS, 2011; INNOCENZI, 2013b). Através de soluções ácidas leves e em temperatura ambiente, o processo de lixiviação é efetivo para európio e ítrio. Contudo, para uma lixiviação eficaz de cério, gadolínio, lantânio e térbio, presentes nos fósforos verdes, a recuperação é mais difícil, pois a estrutura dos fósforos verdes é difícil de quebrar e são necessárias condições ácidas muito fortes para lixiviar os ETR (TUNSU et al. 2014).

Devido à complexidade química dos resíduos de lâmpadas fluorescentes, os ETR acabarão compondo o licor aquoso resultante com muitos outros elementos. A precipitação seletiva é a etapa que visa transferir os íons de terras-raras presentes no licor para a precipitação insolúvel pela adição de ácido oxálico, separando e/ou purificando os ETR de forma sólida de outros íons metálicos presentes na solução que formam complexos oxalatos solúveis, como por exemplo, ferro, alumínio, titânio, zircônio, nióbio, molibdênio, etc (TUNSU et al. 2015, TUNSU et al. 2016). A adição de um excesso de ácido oxálico na solução de cloreto de terras-raras pode gerar a precipitação de oxalato de terras-raras, a reação química é exemplificada na Equação 1 (ABRÃO, 1994; WU et al., 2014).



Os íons dos elementos de terras-raras (ETR<sup>3+</sup>) formam oxalatos de baixa solubilidade representados por ETR<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, que diminui com a diminuição do raio iônico. Com poucos Kps disponíveis na literatura, são relatados na Tabela 1 os oxalatos de terras-raras e contaminantes presentes no licor de lixiviação. Os pKps dos ETR situam-se entre 26 e 29 o que permite separar os ETR como oxalatos de outros metais presentes, como por exemplo, oxalato de cálcio que não precipita, obtendo-se uma precipitação seletiva. Os fatores que melhoram a eficiência da precipitação dos ETR são: a escolha correta do ácido inorgânico, o controle da quantidade de ácido e o ajuste do pH. Em seguida, a conversão de oxalatos de ETR em óxidos é alcançada usando calcinação a temperaturas elevadas (WU et al., 2014, TUNSU et al. 2015).

Tabela 1. Produto de solubilidade (Kps) do oxalato de terras raras e contaminantes.

Composto	Fórmula	pKps	Kps
Oxalato de lantânio	La <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	26,60	2,5 x 10 <sup>-27</sup>
Oxalato de cério (III)	Ce <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	25,50	3,2 x 10 <sup>-26</sup>
Oxalato de trio	Y <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	28,28	5,3 x 10 <sup>-29</sup>
Oxalato de cálcio	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	8,63	2,32 x 10 <sup>-9</sup>

De acordo com Tunsu et al (2015), os processos de extração e precipitação de solvente podem ser usados juntos. A forma sólida dos ETR é obtida através da precipitação de íons metais dos ETR da solução de lavagem após a extração com solvente. Alternativamente, os íons metais dos ETR podem ser precipitados antes da extração com solvente, conforme apresentado anteriormente. Neste caso, o precipitado, contendo menos impurezas em comparação com o lixiviado inicial, é redissolvido com HCl, resultando em uma solução mais limpa e mais fácil de separar os ETR. A recuperação de ETR usando precipitação seletiva é citada e relatada em trabalhos como Tooru et al. (2001), De Michelis et al. (2011) e Innocenzi et al. (2013a, b). No trabalho realizado por Innocenzi et al. (2016) são relatados autores de processos que incluem extração por solvente, como por exemplo, Rabah (2008).

A extração por solvente é a parte do processo de separação para a obtenção dos elementos de terras-raras individuais e de alta pureza. Nesta técnica, o licor que foi obtido pelo processo de digestão com HCl, contendo o metal de interesse, é colocado em contato com um solvente orgânico, sendo os dois imiscíveis, distribuindo-se assim o metal nas duas fases. A transferência do metal para a fase desejada depende da natureza do solvente e das condições de extração (VERA, 2015). Um ou vários componentes podem ser extraídos no solvente orgânico, e alguns outros componentes permanecem na solução aquosa, de modo a alcançar o objetivo de separação (WU et al., 2014).

## 5. Conclusão

Após análise da literatura sobre o tema abordado, o presente trabalho apresentou uma estratégia de separação dos elementos de terras-raras do resto dos metais presentes no pó fosfórico de lâmpadas fluorescentes, determinando a melhor rota para prosseguimento com o processo de extração. Dessa forma, apresentou-se um fluxograma que contém os processos de lixiviação ácida, precipitação com ácido oxálico, calcinação, digestão ácida e extração por solvente. As lâmpadas fluorescentes é o lixo eletrônico de fonte secundária utilizada contendo os principais componentes de interesse que são os ETR. Mesmo com ampla literatura, necessita-se de mais estudos no desenvolvimento dos processos de reciclagem desse tipo de material. O fluxograma proposto foi realizado em escala laboratorial, entretanto, aguardam-se os resultados para análise da efetividade do mesmo. A eficiência de extração poderá ser melhorada ajustando os parâmetros do processo.

## 6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa do Programa de Capacitação Institucional; ao CETEM pela oportunidade e infraestrutura; ao Dr. Ysrael Marrero Vera pela orientação, atenção e constante auxílio na realização do trabalho.

## 7. Referências Bibliográficas

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

BINNEMANS, K.; JONES, P.T.; VAN GERVEN, T.; YANG, Y.; WALTON, A.; BUCHERT, M. Recycling of rare earths: a critical review. **J. Clean. Prod.**, 51, p.1-22, 2013.

BINNEMANS, K.; JONES, P.T. Perspectives for the recovery of rare earths from end-of-life fluorescent lamps. **Journal of Rare Earths**, v.32, Issue 3, p.195-200, ISSN 1002-0721, [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60051-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60051-X), 2014.

DE MICHELIS, I.; FERELLA, F.; FIORAVANTE VARELLI, E.; VEGLIO, F. Treatment of exhaust fluorescent lamps to recover yttrium: experimental and process analyses. **Waste Manage**, v.31, p.2559-2568, 2011.

GONÇALVES, F.S.; GIESE, E.C. Obtenção de terras-raras a partir do pó fosfórico de lâmpadas esgotadas = Recovery of rare earth elements from phosphor powder from depleted lamps. In: Jornada do Programa de Capacitação Interna do CETEM, Ed.8. Rio de Janeiro, **Anais...**Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2019.

INNOCENZI, V.; MICHELIS, I.; FERELLA, F.; VEGLIO, F. Recovery of yttrium from cathode ray tubes and lamps fluorescent powders: experimental results and economic simulation. **Waste Manage**, 33(11), p.2390-2396, 2013a.

INNOCENZI, V.; MICHELIS, I.; FERELLA, F.; BEOLCHINI, F.; KOPACEK, B.; VEGLIO, F. Recovery of yttrium from fluorescent powder of cathode ray tube, CRT: Zn removal by sulphide precipitation. **Waste Manage**, 33(11), p.2364-2371, 2013b.

INNOCENZI, V.; MICHELIS, I.; FERELLA, F.; VEGLIO, F. Rare earths from secondary sources: profitability study. **Advances in Environmental Research**. 5. p.125-140, 2016.

INNOCENZI, V.; MICHELIS, I.; FERELLA, F.; VEGLIO, F. Secondary yttrium from spent fluorescent lamps: Recovery by leaching and solvent extraction. **Int. J. Miner. Process.**, v.168, p.87-94, 2017.

IPPOLITO, N.M.; INNOCENZI, V.; DE MICHELIS, I.; MEDICI, F.; VEGLIO, F. Rare earth elements recovery from fluorescent lamps: a new thermal pretreatment to improve the efficiency of the hydrometallurgical process. **J. Clean. Prod.**, v.153, p.287-298, 2017.

OTTO, R.; WOJTALEWICZ-KASPRZAC, A. Method for Recovery of Rare Earths from Fluorescent Lamps. **US Patent 0027651 A1**, 2012.

RABAH, M.A. Recyclables recovery of europium and yttrium metals and some salts from spent fluorescent lamps. **Waste Manage**, v.28, p.218-325, 2008.

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.

TAN, Q.; LI, J.; ZENG, X. Rare earth elements recovery from waste fluorescent lamps: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 45:7, p.749-776, DOI: 10.1080/10643389.2014.900240, 2015.

TOORU, T.; AKETOMI, T.; TAKAYUKI, S.; NOBUHIRO, N.; SHINJI, H.; KAZUYOSHI, S. Separation and recovery of rare earth elements from phosphor sludge in processing plant of waste fluorescent lamp by pneumatic classification and sulfuric acidic leaching. **J. Min. Mater. Process. Inst.**, JPN 117, p.579-585, 2001.

TUNSU, C.; EKBERG, C.; RETEGAN, T. Characterization and leaching of real fluorescent lamp waste for the recovery of rare earth metals and mercury. **Hydrometallurgy**, 144-145, p.91-98, 2014.

TUNSU, C.; PETRANIKOVA, M.; GERGORIC, M.; EKBERG, C.; RETEGAN, T. 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.

TUNSU, C.; LAPP, J.; EKBERG, C.; RETEGAN, T. Selective separation of yttrium and europium using Cyanex 572 for applications in fluorescent lamp waste processing. **Hydrometallurgy**, 166. 10.1016/j.hydromet.2016.10.012, 2016.

WU, Y.; YIN, X.; ZHANG, Q.; WANG, W.; MU, X. The recycling of rare earths from waste tricolor phosphors in fluorescent lamps: A review of processes and technologies. **Resources, Conservation and Recycling**, ed.88, p.21-31. 10.1016/j.resconrec.2014.04.007, 2014.

VERA, Y. M. Separação de Terras Raras a partir da extração por solvente: revisão sobre o uso dos extratantes ácidos organofosforados. **CETEM/MCTI**, Rio de Janeiro, 2015.

XIE, F.; ZHANG, T.A.; DREISINGER, D.; DOYLE, F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. **Min. Eng.**, ed.56, p.10-28, 2014.

ZHANG, S.G.; YANG, M.; LIU, H.; PAN, D.A.; TIAN, J.J. Recovery of rare earth fluorescent powders by two steps acid leaching. **Rare Met.** ed.32, p.609-615, 2013.

# **Caracterização química de amostras geológicas por fluorescência de raios-X**

## **Chemical characterization of geological samples by X-Ray fluorescence**

**André Luiz Oliveira de Castro**  
Bolsista PCI, Técnico em Química

**Arnaldo Alcover Neto**  
Supervisor, Geoquímico, D.Sc.

### **Resumo**

Esse trabalho apresenta uma seleção de materiais de Referência Certificados (MRC) disponíveis para a avaliação da capacidade da técnica de fluorescência de raios X (FRX) em fornecer resultados de boa qualidade utilizando as rotinas padrão de preparação de amostras e leitura no espectrômetro atualmente utilizados no laboratório de FRX da COAMI/CETEM. Foram selecionadas amostras de vários tipos de minérios, solos e rochas, que serão preparadas por prensagem e por fusão para comparação dos resultados em relação àqueles certificados. O objetivo é dar ao bolsista PCI, técnico do laboratório de FRX, condições de avaliar com autonomia as melhores estratégias de preparação de amostras para as diferentes matrizes trabalhadas no CETEM.

**Palavras chave:** Fluorescência de raios X, preparação de amostras, minérios brasileiros.

### **Abstract**

This work presents a selection of Certified Reference Materials (MRC) available to assess the ability of the X-ray fluorescence (XRF) technique to provide good quality results using the standard sample preparation and spectrometer reading routines currently used in the XRF laboratory at COAMI/CETEM. Samples of various types of ores, soils and rocks were selected, which will be prepared by pressing and melting to compare the results against those certified. The objective is to give the PCI scholarship holder, technician of the XRF laboratory, the conditions to independently evaluate the best sample preparation strategies for the different matrices worked at CETEM.

**Key words:** X-ray fluorescence, sample preparation, Brazilian ores.

## **1. Introdução**

Nos projetos desenvolvidos pelo CETEM é cada vez maior a necessidade de caracterização química de amostras sólidas em tempo e qualidade compatíveis com a dinâmica dos testes de beneficiamento de minérios. Na grande maioria das vezes, o controle da qualidade dos produtos gerados no beneficiamento é efetuado pela determinação de teores de elementos químicos guias, sendo que a verificação e ajustes nas operações unitárias do processamento ficam dependentes desses resultados analíticos, e é sempre desejável a melhoria do seu fornecimento, tanto em qualidade quanto em tempo de resposta.

A caracterização química por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica que apresenta diversas vantagens, tais como análise multielementar, é rápida e abrange uma gama enorme de elementos. As amostras sólidas devem ser cominuídas, prensadas ou fundidas com um fundente adequado. Nesta etapa de caracterização química a escolha adequada da preparação da amostra é fundamental e tem potencial efeito sobre os resultados.

## **2. Objetivo**

Avaliar a qualidade de resultados gerados pela técnica de fluorescência de raios X nas condições de análises rotineiras do laboratório de FRX da COAMI/CETEM em diferentes amostras de Material de Referência Certificados (MRC) com matrizes de diferentes minérios, solos e rochas. Essa atividade fará parte do treinamento técnico do bolsista PCI que atua rotineiramente no laboratório de FRX do CETEM em apoio aos projetos de PD&I do Centro.

## **3. Materiais e Métodos**

Foram selecionadas várias amostras de MRC disponíveis no almoxarifado da COAMI/CETEM que representam diferentes matrizes rotineiramente analisadas no laboratório de FRX do CETEM, representando minérios, solos e rochas, para caracterização química por FRX nas condições de análises de rotina. As Tabelas de 1 a 6 descrevem os tipos e as características químicas dos MRC atualmente disponíveis para este trabalho.

Tabela 1. Materiais de Referência Certificados (MRC) com matrizes de areia (quartzosa) e argila selecionados para o projeto “Caracterização química de amostras geológicas por fluorescência de raios-X” e suas concentrações mássicas (%).

MRC	1413	IPT 62	DC60116	IPT 28	IPT 32	IPT 42	NIST 97b	NIST 98b	NIST 679	DC60102	DC 60104	R651
Matriz	Areia	Areia	Areia	Argila	Argila	Argila	Argila	Argila	Argila	Argila	Argila	Argila
Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,90	0,11	0,84	37,60	28,50	32,20	39,24	27,03	20,81	26,27	31,32	71,70
CaO	0,74	0,00	0,08	0,09	0,17	0,05	0,03	0,11	0,23	0,13	1,80	0,19
Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,24	0,07	0,09	0,83	3,46	1,09	1,19	1,69	12,94	10,55	0,33	1,48
K <sub>2</sub> O	3,94	0,01	0,06	0,03	0,80	0,47	0,62	3,39	2,93	0,79	1,15	0,65
MgO	0,06	0,00	0,07	0,04	0,39	0,19	0,19	0,59	1,25	0,46	0,08	0,10
Na <sub>2</sub> O	1,75	0,00	0,02	0,02	0,16	0,02	0,07	0,20	0,18	0,06	2,55	0,03
SiO <sub>3</sub>	82,77	99,62	98,51	45,10	51,80	51,90	42,42	57,07	52,12	49,98	53,67	21,74
TiO <sub>3</sub>	0,11	0,04	0,02	2,04	1,49	0,96	2,38	1,35	0,96	0,70	0,03	3,15
PPC		0,10	0,24	13,90	12,60	12,90	13,30	7,50		10,62	8,81	0,59

Tabela 2. Materiais de Referência Certificados (MRC) com matrizes de bauxita selecionados para o projeto “Caracterização química de amostras geológicas por fluorescência de raios-X” e suas concentrações mássicas (%).

MRC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>	PPC
BXGO-1	60,70	0,63		4,60			0,00		0,04		0,46	0,02		33,30
BXPA-3	53,70	4,19		11,60			0,04		0,04		1,92	0,03	0,21	28,20
BXPA-4	57,30	4,65		6,90			0,03		0,03		1,31	0,02	0,16	29,70
SG-041	46,87	1,26			<0,01		0,07		0,06		3,82	0,11	0,04	25,15
SG-042	35,88	10,09			<0,01		0,10		0,08		5,02	0,13	0,05	18,77
NIST - 600	40,00	20,30	0,22	17,00	0,23	0,05	0,01	0,02	0,04	0,16	1,31	0,06	0,06	
NIST - 698	48,20	0,69	0,62	19,60	0,01	0,06	0,38		0,37	0,14	2,38	0,06	0,06	
DC62107	64,92	8,30	1,34	6,26	0,22	0,47		0,06		0,29	2,81			14,39

Tabela 3. Materiais de Referência Certificados (MRC) com matrizes de calcários e carbonatos selecionados para o projeto  
 “Caracterização química de amostras geológicas por fluorescência de raios-X” e suas concentrações mássicas (%).

MRC	Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	TiO <sub>3</sub>	SrO	SO <sub>4</sub>	PPC
IPT 35	0,24		53,8	0,14	0,1	0,70	0,012	0,004	0,008	0,013			43,0
IPT 44	0,33	2,69	50,5	0,30	0,12	2,93	0,015	0,003	0,013	0,019	0,04		42,9
KH	2,39	8,6	47,8	0,92	0,41	0,74	0,088		0,121	0,13			37,6
COQ-1	0,37	3,47	48,3	2,94	0,16	1,25	0,43	<0,1	2,6	0,15			
SX07-07	17,12	13,51	16,07	12,26	0,157	39,06		0,144	0,199	0,423		0,3775	
SX 09-07	0,846	3,91	28,67	0,836	0,346	20,06	0,046	0,045	0,067	0,065		0,105	44,08
SX 09-11	0,471	2,11	41,98	0,462	0,194	10,31	0,032	0,025	0,037	0,036		0,064	44,191
SX 35-14	0,483	2,533	51,49	0,422	0,075	2,161	0,02	0,042	0,034	0,023	0,03	0,197	42,8
DC16006	0,885	3,72	65,2	0,46	0,19	4,55	0,013	0,021	0,012			0,252	25,06
DC60124	0,39	50,5	40,39	0,1	0,14	0,95	0,096	0,052	0,052	0,022			6,93
Jdo-1	0,0174	0,216	33,96	0,022	0,0023	18,47	0,00657	0,0129	0,0343	0,00133			46,5

Tabela 4. Materiais de Referência Certificados (MRC) com matrizes de minérios fosfático e de ferro (minérios e concentrados) selecionados para o projeto  
 “Caracterização química de amostras geológicas por fluorescência de raios-X” e suas concentrações mássicas (%).

MRC	Matriz	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	SrO	S
IPT 21 a	Minério de ferro	0,75	0,96	0,01	0,00	0,02	97,90	0,02	0,00	0,04	0,03			0,00
FER 1	Minério de ferro	0,52	16,95	3,29	0,02	0,30	75,86	0,22	0,03	0,03	2,39	0,06		0,26
FER 2	Minério de ferro	5,16	49,21	2,17	1,33	2,10	39,21	0,12	0,51	0,18	0,27	0,04		0,17
IPT 27	Minério de ferro	1,76	7,89	0,02		0,04	88,45	0,32		0,11	0,12			0,01
DC14006a	Minério de ferro	0,60	3,99	3,38	0,20	3,84	62,42	0,30	0,02	0,02	0,08			1,46
IPT 18 a	Minério fosfático		1,16	52,75	0,13	1,65			0,14		35,70	1,28	0,46	
DC 79002	Minério fosfático	2,58	3,61	40,71	0,28	8,19		0,02	0,06	0,14	20,86	2,05	0,16	
DC79003	Minério fosfático	4,06	38,80	19,42	2,63	7,12					6,06	0,51	0,55	

Tabela 5. Materiais de Referência Certificados (MRC) com matrizes de minérios sulfetados (minérios e concentrados) selecionados para o projeto “Caracterização química de amostras geológicas por fluorescência de raios-X” e suas concentrações mássicas (%).

MRC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As	CaO	Co	Cu	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S total	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
RTS-1			3,73			28,08	0,63	4,43	0,25	0,67	0,14	1,66	42,59	0,67
RTS-2			0,74			53,47	0,14	0,58	0,05	0,30	0,05	18,95	6,25	0,27
RTS-4			0,46			81,06	0,05	0,30	0,02	0,09	0,05	35,90	2,14	0,13
PTC-1a				0,30	13,51	49,46						31,80		
PTM-1a				2,05	24,96	2,12						22,40		
HV-2			3,02		0,57	1,56	2,38	0,52	0,06	2,91	0,09	0,57	65,61	0,18
KC-1a	0,19				0,63	15,58			0,01			27,50	22,27	
DC70001	1,73		9,61		1,15	55,58	0,07	3,91	0,60	0,04		0,72	9,27	0,08
TLS-1					0,08	15,03						1,81		
113b			1,15		0,30	2,97		0,74				30,03		
DC28059		0,02			16,60	37,73		5,81	0,06			23,92		
SU-1b	8,13		3,09	0,07	1,19	36,51		2,97	0,09			14,14	32,61	

Tabela 6. Materiais de Referência Certificados (MRC) com matrizes de diferentes rochas e solos selecionados para o projeto “Caracterização química de amostras geológicas por fluorescência de raios-X” e suas concentrações mássicas (%).

MRC	Matriz	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	TiO <sub>3</sub>	PPC	F	BaO	NiO
AGV-1	Rocha	17,01	4,98	58,99	4,51	2,89	1,49	0,09	4,33	0,48	0,01	1,08	1,34	0,04	0,11	
PCC-1	Rocha	0,85	0,53	41,87	2,84	0,01	43,56	0,12	0,05	0,01	0,01	0,02	4,88			0,31
BCR-1	Rocha	13,65	6,95	54,48	3,68	1,68	3,28	0,17	3,31	0,36	0,03	2,23	0,99	0,05	0,06	
688	Rocha	17,36	12,17	48,40	10,35	0,19	8,40	0,17	2,15	0,13		1,17		0,02		
JA-2	Rocha	15,41	6,29	56,42	2,16	1,81	7,60	0,11	3,11	0,15		0,66	1,12			
JG-2	Rocha	12,47	0,70	76,83	0,33	4,71	0,04	0,02	3,54	0,00		0,04	0,33			
SA 4	Rocha	16,50	11,50	52,64	8,97	0,25	7,50	0,18	2,46			0,20	0,33			
SA 44	Rocha	58,80	0,14	34,84	2,06	0,18		0,03		0,10		1,83				
GSP-2	Rocha	14,90	2,10	66,60	4,90	5,38	0,96		2,78	0,29		0,66				
SO-2	Solo	15,26	2,74	53,51	7,95	2,95	0,90	0,05	2,34	0,69		1,43				
SO-3	Solo	5,78	20,70	33,96	2,16	1,40	8,47	0,07	1,00	0,11		0,32				
DC 73321	Solo	12,24	1,27	74,72	2,00	3,04	0,58		2,71							
DC 73326	Solo	11,92	8,27	58,61	4,48	2,42	2,38		1,72							
1646a	Solo	4,34	0,73	85,65	2,87	1,04	0,64		1,00	0,06	0,35	0,76				
2709	Solo	14,18	2,64	63,51	5,00	2,45	2,50		1,56	0,14	0,09	0,57				

#### **4. Resultados e Discussões**

Uma vez obtidos os resultados analíticos por FRX em pelo menos dois tipos de preparação de amostra, prensagem e fusão, os mesmos serão avaliados estatisticamente em relação àqueles certificados.

#### **5. Conclusões**

Espera-se que a execução das análises por FRX dos diferentes MRC descritos nas Tabelas de 1 a 6 por diferentes estratégias de preparação de amostras, seguida da avaliação estatística dos resultados obtidos comparados àqueles certificados venha a contribuir com a formação do técnico que atua na rotina do laboratório de FRX do CETEM em apoio aos diferentes projetos de PD&I do Centro e de seus parceiros.

#### **6. Agradecimentos**

Agradeço ao CETEM/MCTI e ao CNPq pelo suporte para execução deste estudo e pela bolsa concedida.

#### **7. Referências Bibliográficas**

G. R. Lachance and F. Claisse, Quantitative X-ray Fluorescence Analysis, Wiley: New York, 402 pp. (1994).

R. Jenkins, R. W. Gould, and D. Gedcke, Quantitative X-ray Spectrometry, Dekker: New York, Chapter 4 (1981).

# **Utilização do método AHP (*Analytic Hierarchy Process*) como parte do processo de classificação de rochas ornamentais**

## **Use of the AHP (*Analytic Hierarchy Process*) method as part of the dimension stones classification**

**Bruna Xavier Faitanin**  
Bolsista PCI, Geóloga.

**Francisco Wilson Hollanda Vidal**  
Supervisor, Engenheiro de Minas, D. Sc.

### **Resumo**

As rochas naturais possuem uma variedade de texturas, estruturas e componentes minerais, e que combinados, caracterizam os mais diversos tipos de materiais. Sua utilização como elemento construtivo, de revestimento ou para ornamentação deve atender a exigências acerca de sua qualidade, que é obtida por meio de ensaios tecnológicos e análise petrográfica. Utilizando o Processo de Hierarquia Analítica, que é uma ferramenta de apoio a tomadas de decisões complexas, pretende-se priorizar as propriedades tecnológicas e petrográficas das rochas ornamentais para auxiliar sua classificação de acordo com o uso pretendido. O desenvolvimento do trabalho se deu em 4 etapas: estruturação do problema, determinação dos critérios e atribuição de pesos nas matrizes de decisão/julgamento, avaliação da razão de consistência e geração de uma escala hierárquica dos critérios e classificação das rochas de acordo com o uso pretendido. Utilizando os parâmetros de referência para qualificação das rochas ornamentais e o ranking gerado pelo AHP, foi possível delimitar as rochas em três grupos.

**Palavras chave:** AHP, rochas ornamentais, classificação.

### **Abstract**

Natural rocks have a variety of textures, structures and mineral components, and that combined, characterize the most diverse types of materials. Its use as a constructive element, for cladding or for ornamentation must meet requirements regarding its quality, which is obtained through technological tests and petrographic analysis. Using the Analytical Hierarchy Process, which is a tool to support complex decision-making, it is intended to prioritize the technological and petrographic properties of dimension stones to aid their classification according to the intended use. The development of the work took place in 4 stages: structuring the problem, determining the criteria and assigning weights in the decision / judgment matrices, evaluating the consistency ratio and generating a hierarchical scale of the criteria and classifying the rocks according to the use intended. Using the reference parameters for the qualification of dimension stones and the ranking generated by the AHP, it was possible to delimit the rocks in three groups.

**Key words:** AHP, dimension stones, classification.

## 1. Introdução

As rochas naturais possuem uma variedade de texturas, estruturas e componentes minerais, e que combinados, caracterizam os mais diversos tipos de materiais, sendo esses amplamente utilizados para ornamentação e revestimento. Como as rochas possuem particularidades distintas, seu comportamento físico-mecânico varia de acordo com as solicitações de cada uso. Sua utilização como elemento construtivo, de revestimento ou para ornamentação deve atender a exigências acerca de sua qualidade, que é obtida por meio de ensaios tecnológicos e análise petrográfica. A partir desses resultados é que se tem um direcionamento para a aplicação das rochas. Tais parâmetros não são traduzidos de forma clara para profissionais especificadores - arquitetos e *designers* - visto que grande parte desses profissionais não possuem conhecimentos específicos sobre as propriedades dos materiais rochosos. Logo, as rochas naturais sofrem certa desvantagem em comparação com os materiais que competem com elas no mercado, como a cerâmica, por exemplo. Esses possuem propriedades tecnológicas definidas no seu processo industrial de fabricação e são feitos de acordo com a demanda de aplicação: para pisos, paredes, bancadas, fachadas etc. Segundo dados da Abirochas (2019), o consumo de rochas ornamentais no mercado interno atingiu 70,5 milhões de m<sup>2</sup>, enquanto que os revestimentos cerâmicos atingiram, no mesmo ano, a marca de 795,7 milhões de m<sup>2</sup> (ANFACER, 2019).

O método AHP, em português, Processo de Análise Hierárquica, é uma ferramenta de apoio a tomadas de decisões complexas, desenvolvida por Thomas L. Saaty no início dos anos 70, que auxilia na determinação de prioridades e torna a decisão racional e não intuitiva, quando se trabalha com múltiplos critérios. Baseia-se em quatro etapas: estruturação hierárquica; comparação paritária dos critérios; determinação da razão de consistência e síntese das prioridades. A estruturação hierárquica é segmentada em três níveis: objetivo do problema, critérios e alternativas. Segundo Saaty (1991) apud Silva (2007), para definir os componentes de cada nível, deve-se sempre tentar responder se é possível comparar os elementos de um nível abaixo usando os elementos do próximo nível superior como critérios dos elementos do nível inferior.

## 2. Objetivos

Este trabalho objetiva utilizar o Processo de Análise Hierárquica para ponderar as propriedades tecnológicas e petrográficas das rochas ornamentais a fim de auxiliar a classificação de acordo com o uso pretendido.

## 3. Material e Métodos

Para o desenvolvimento desse trabalho utilizou-se uma ferramenta disponível na web, chamada *AHP Online System* - AHP-OS, a qual realizou todos os cálculos referentes ao método. Os ensaios utilizados neste trabalho foram Massa específica aparente (ME), Absorção d'água (AB), Desgaste Abrasivo Amsler (DE) Dilatação Térmica (DT), Compressão Uniaxial (CO), Resistência ao Impacto de Corpo Duro (IM), Resistência à Tração na Flexão (FL3) e Resistência à Flexão por carregamento em 4 pontos (FL4) e as características petrográficas foram granulação, grau de micro fissuramento, grau de alteração, estrutura, mineralogia, porcentagem de quartzo, porcentagem de feldspatos e porcentagem de calcita/dolomita.

Para determinação dos parâmetros tecnológicos para qualificação das rochas, foram utilizados os parâmetros de referência sugeridos nos documentos técnicos “As Rochas Ornamentais e de Revestimento” (CHIODI FILHO e CHIODI, 2019), “Orientações para Especificação de Rochas Ornamentais” (FRASCÁ, *et. al.*, 2019), no Guia de Aplicação de Rochas em Revestimentos - Projeto Bula (CHIODI FILHO e RODRIGUES, 2009) e as respectivas normas ABNT NBR de cada ensaio. Os ambientes de uso estabelecidos foram: pisos convencionais residenciais e públicos com e sem molhagem, paredes, fachadas convencionais, fachadas ventiladas e pias e bancadas. A metodologia do trabalho foi concebida em 4 etapas:

#### 1ª Etapa: Estruturação do problema

Visto que nem todas as rochas possuem todos os resultados de ensaio, dificultando a seleção das mesmas para cada uso, foram determinados três grupos: (1) Rochas recomendadas para o uso: possuem todos os resultados de ensaios enquadrados nos parâmetros de referência; (2) Rochas recomendadas para o uso com ressalvas: possuem, no mínimo, os ensaios mais importantes para aquele ambiente uso, segundo o método AHP; (3) Rochas com restrições ao uso: nenhum ensaio se enquadra dentro dos parâmetros de referência.

Para a hierarquização do problema analisou-se os elementos envolvidos: rochas, ambientes de uso, ensaios tecnológicos e características petrográficas e foi estabelecido que por se tratar de um grande número de rochas, tornando inviável a utilização delas como alternativas, a estruturação hierárquica consistiria somente de 2 níveis, critérios e subcritérios, e posteriormente seria realizado o processo de priorização dos mesmos. Como não é coerente realizar comparações paritárias dos ambientes de uso para o objetivo deste trabalho, não foram colocados todos em uma mesma hierarquia, realizando-se o processo de priorização dos critérios para cada ambiente de uso separadamente.

#### 2ª Etapa: Determinação dos critérios e atribuição de pesos nas matrizes de decisão/julgamento

Os critérios estabelecidos foram os ensaios tecnológicos e os subcritérios, as características petrográficas. Partiu-se então para as matrizes de julgamento, onde foram realizadas comparações par a par entre os critérios e subcritérios, atribuindo pesos baseados na Escala Fundamental proposta por Saaty (1991) apud Silva (2007) (Tabela 1), quanto à importância, a saber:

Tabela 1. Comparações do AHP. Modificado de Silva (2007).

<b>Valores</b>	<b>Julgamento</b>
1	Mesma importância
3	Importância pequena
5	Importância grande ou essencial
7	Importância muito grande ou essencial
9	Importância absoluta
2,4,6,8	valores intermediários entre os valores adjacentes

3ª Etapa: Avaliação da Razão de Consistência e Geração de uma escala hierárquica dos critérios.

Após as comparações par a par dos critérios, avaliou-se a consistência dos julgamentos das matrizes por meio da razão de consistência (RC). Segundo Alves (2015), a RC deve ser menor ou igual a 10% quando a quantidade de critérios (n) é maior que 4; menor que 9%, quando n é igual a 4; menor que 5%, para n igual a 3 e igual a zero, quando n = 2. Em alguns casos, a razão de consistência da matriz foi maior que 10%, indicando inconsistência nos julgamentos, então os pesos atribuídos foram revistos e alterados até se obter uma RC aceitável. Em seguida, a ferramenta AHP-OS gerou uma escala hierárquica dos critérios com as respectivas porcentagens de prioridade.

4ª Etapa: Classificação das rochas de acordo com o ambiente de uso

Utilizou-se um total de 199 rochas e seus respectivos resultados de ensaios, fornecidos pelo IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo) e disponíveis no Atlas de Rochas Ornamentais do Espírito Santo (CPRM, 2013), que foram compiladas e cadastradas em um banco de dados. Com a escala hierárquica dos ensaios tecnológicos em mãos e por meio de uma estrutura de desenvolvimento externa ao banco de dados classificaram-se as rochas nos três grupos citados anteriormente. A priorização das características petrográficas foi utilizada para uma segunda avaliação e seleção das rochas, pois a rocha pode ter se enquadrado em um grupo específico, mas analisando suas características petrográficas, constata-se que ela poderia se enquadrar em outro.

#### 4. Resultados e Discussões

A partir das comparações paritárias dos critérios e subcritérios e avaliação da razão de consistência (RC) das matrizes, que quanto mais próxima de zero for, mais forte é a consistência, obteve-se uma escala prioritária das características petrográficas para cada ensaio tecnológico, a qual foi utilizada para todos ambientes de uso, já que a correlação entre elas e os ensaios tecnológicos não muda e também uma escala de prioridade dos ensaios tecnológicos para cada ambiente de uso. A Tabela 2 reúne os ensaios tecnológicos e as respectivas porcentagens de prioridade de cada característica petrográfica e razões de consistência da matriz.

Tabela 2. Priorização das características petrográficas.

	RC (%)	Granulação	Micro fissuramento	Alteração	Estrutura	Mineralogia	% Quartzo	% Feldspato	% Calcita/Dolomita
AB	4,3	12,4%	24,7%	18,6%	4,8%	5,8%	1,9%	15,9%	15,9%
DE	7	14,3%	2,2%	9%	7,5%	16,6%	2,1%	6,5%	41,8%
DT	1,8	4,4%	23,1%	4,1%	4,7%	26,9%	27%	4,9%	5%
IM	2	30,8%	5,3%	13,7%	28,5%	5,3%	5,3%	5,3%	5,8%
CO	4,7	34,4%	4,8%	12,5%	27,2%	5,2%	5%	5%	5,2%
FL3	3	22,6%	6,1%	18,9%	32,9%	4,9%	4,9%	4,9%	4,9%
FL4	3	22,6%	6,1%	18,9%	32,9%	4,9%	4,9%	4,9%	4,9%
ME	2,3	5,2%	16%	5,4%	5,8%	48,1%	7,8%	5,8%	5,8%

RC: Razão de consistência, AB: Absorção d'água, DE: Desgaste Amsler, DT: Dilatação Térmica, IM: Resistência ao Impacto de Corpo Duro, CO: Compressão Uniaxial, FL3: Resistência à Tração na flexão, FL4: Resistência à flexão em 4 pontos, ME: Massa específica aparente.

As características intrínsecas das rochas que mais influem nos resultados estão grifadas em negrito. Para o ensaio de absorção d'água, as características somam um total de 75,1% de prioridade. Para o ensaio de desgaste abrasivo Amsler, 72,7% de prioridade. As características que mais afetam os resultados do ensaio de dilatação térmica somam 77% de prioridade. Quanto à resistência ao impacto de corpo duro, as principais características petrográficas somam 73% de prioridade. Para compressão uniaxial, somam um total de 74,1% de prioridade. Os ensaios de resistência à tração na flexão e resistência a flexão em 4 pontos possuem a mesma escala prioritária, somando 57,4% de prioridade. E a massa específica aparente da rocha depende principalmente da mineralogia, com 48,1% de prioridade e do grau de micro fissuramento, com 16% de prioridade.

A escolha dos principais ensaios tecnológicos foi feita por meio das porcentagens de prioridade, utilizando sempre as mais representativas. No caso de prioridades iguais, utilizaram-se ambos ensaios. Os principais ensaios tecnológicos para cada ambiente estão grifados em negrito no quadro abaixo (Quadro 1).

Quadro 1. Priorização dos ensaios tecnológicos para cada ambiente de uso.

Pisos residenciais internos – molhagem eventual (RC: 5,1%)							
AB	DE	DT	IM	CO	FL3	FL4	ME
23,5 %	12,7%	12,4%	12,7%	33%	1,9%	1,9%	1,9%
Pisos residenciais internos – molhagem frequente (RC: 8,2%)							
AB	DE	DT	IM	CO	FL3	FL4	ME
36,9 %	11,1%	10%	12%	24,6%	1,8%	1,8%	1,8%
Pisos residenciais externos (RC: 4%)							
AB	DE	DT	IM	CO	FL3	FL4	ME
23,3 %	13,2%	23,3%	11,1%	23,3%	1,9%	1,9%	1,9%
Pisos ambiente público internos – molhagem eventual (RC: 6,7%)							
AB	DE	DT	IM	CO	FL3	FL4	ME
11,4 %	31%	11,1%	11,3%	29,7%	1,9%	1,9%	1,9%
Pisos ambiente público internos – molhagem frequente (RC: 8,7%)							
AB	DE	DT	IM	CO	FL3	FL4	ME
28,8 %	28,8%	9,4%	9,4%	18,2%	1,8%	1,8%	1,8%
Pisos ambiente público externos (RC: 7,1%)							
AB	DE	DT	IM	CO	FL3	FL4	ME
23,9 %	23,9%	23,9%	8,8%	14,1%	1,8%	1,8%	1,8%
Paredes – molhagem eventual (RC: 5,8%)							
AB	DE	DT	IM	CO	FL3	FL4	ME
12,5 %	2%	8,3%	21,8%	29,4%	18,9%	2,1%	5%
Paredes – molhagem frequente (RC: 9,2%)							
AB	DE	DT	IM	CO	FL3	FL4	ME
32%	1,7%	4,6%	13,9%	28,9%	13,4%	1,9%	3,6%
Fachadas convencionais (RC: 7,3%)							
AB	DE	DT	IM	CO	FL3	FL4	ME
26,5 %	1,8%	26,5%	12,7%	19,3%	9,4%	1,9%	1,8%
Fachadas ventiladas (RC: 6,5%)							
AB	DE	DT	IM	CO	FL3	FL4	ME
19,2 %	1,6%	18,1%	6,9%	9,7%	21,5%	21,5%	1,6%
Pias/lavatórios e bancadas (RC: 5,9%)							
AB	DE	DT	IM	CO	FL3	FL4	ME
23%	1,8%	3,7%	6,6%	11,2%	25,6%	25,6%	2,4%

Utilizando os parâmetros de referência para qualificação das rochas ornamentais e o ranking gerado pelo AHP, foi possível delimitar as rochas nos três grupos estabelecidos.

## 5. Conclusão

A utilização do método AHP como ferramenta auxiliar para classificação de rochas ornamentais se mostrou satisfatória, visto que foi possível estabelecer uma priorização entre os ensaios tecnológicos e características petrográficas e utilizar esses dados para selecionar rochas que continham todos os ensaios tecnológicos enquadrados nos parâmetros de referência e rochas com, no mínimo, os ensaios mais importantes para determinada aplicação.

Para a próxima fase desse trabalho pretende-se adicionar novos usos pretendidos, como pisos elevados, arte funerária, estatuária etc., e utilizar a presença de minerais deletérios como um novo atributo para avaliação da qualidade das rochas.

## 6. Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida (Processo 300667/2020-5), ao IPT por fornecer resultados de ensaios, ao meu co-supervisor D. Sc. Leonardo L. Lyrio da Silveira por toda orientação e ao CETEM.

## 7. Referências Bibliográficas

ABIROCHAS. 2020. Exportações/Importações Brasileiras - Balanço. Disponível em: <https://abirochas.com.br/site/balancos/>. Acesso em: 22/09/2020.

ALVES, J. R. X.; ALVES, J. M. **Definição de localidade para instalação industrial com o apoio do método de análise hierárquica (AHP)**. Production, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 13-26, jan./mar. 2015. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-65132015000100013&lng=pt&tlng=pt](https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-65132015000100013&lng=pt&tlng=pt). Acesso em: 25/08/2020.

ANFACER. 2020. Setor cerâmico - Números do setor. Disponível em: <https://www.anfacer.org.br/numeros-do-setor>. Acesso em: 22/09/2020

CHIODI FILHO, C.; CHIODI, D. **As rochas ornamentais e de revestimento**. Brasília: ABIROCHAS, 2019. Disponível em: [http://cms.academiadarocha.com.br/wp-content/uploads/2020/06/DT\\_Arquitetura/DTA\\_01/DTA-01.html](http://cms.academiadarocha.com.br/wp-content/uploads/2020/06/DT_Arquitetura/DTA_01/DTA-01.html). Acesso em: 25/08/2020

CHIODI FILHO, C.; RODRIGUES, E. **Guia de aplicação de rochas em revestimentos - Projeto Bula**. São Paulo: ABIROCHAS, 2009.

FILHO, R. S. *et al.* **Atlas de Rochas Ornamentais do Estado do Espírito Santo**. Brasília: CPRM, 2013.

FRASCÁ, M. H. B. de O.; RODRIGUES, E. de P.; PALDÊS, R. J. A. **Orientações para especificação de rochas ornamentais**. Brasília: ABIROCHAS, 2019. Disponível em: [http://cms.academiadarocha.com.br/wp-content/uploads/2020/06/DT\\_Arquitetura/DTA\\_11/DTA-11.html](http://cms.academiadarocha.com.br/wp-content/uploads/2020/06/DT_Arquitetura/DTA_11/DTA-11.html). Acesso em: 25/08/2020

SILVA, D. M. R. **Aplicação do método AHP para a avaliação de projetos industriais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 128. 2007. Disponível em: [http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0511098\\_07\\_cap\\_03.pdf](http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0511098_07_cap_03.pdf). Acesso em: 11/11/2019.

# **Otimização do processo para produção de cloreto de lítio grau bateria a partir do espodumênio**

## **Optimization of the 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 a das baterias de íon-Li. Na bateria LiS o anodo é de lítio metálico, produzido pelo processo de eletrólise do sal de cloreto de lítio fundido. Neste trabalho, foi realizada a otimização da etapa de lixiviação do processo de extração de lítio desenvolvido para obtenção do LiCl a partir do espodumênio calcinado com  $MgCl_2$  e  $CaCl_2$ , seguido de lixiviação aquosa nas seguintes condições: temperatura de 25 °C; tempo de extração 30 minutos; relação sólido-líquido 50% p/p. O consumo energético do processo foi reduzido e as extrações de lítio foram superiores a 97%. O cloreto de lítio para uso em baterias deve ter pureza igual ou superior a 99,4%. Dessa forma, foi realizada uma caracterização do licor extraído de forma a identificar os possíveis contaminantes. Também é proposto uma rota de purificação da solução do LiCl extraído para remoção de íons alumínio, ferro e magnésio em função das propriedades físico-química dos íons.

**Palavras chave:** bateria Li-S, cloreto de lítio, espodumênio, lixiviação.

### **Abstract**

Li-S batteries have received attention due to their high theoretical specific energy density, which is 3 to 5 times higher than Li-ion batteries. In the LiS battery the anode is made of lithium metal, produced by the molten lithium chloride salt electrolysis process. In this work, optimization of the leaching step of the lithium extraction process developed to obtain LiCl from calcined spodumene with  $MgCl_2$  and  $CaCl_2$  was performed, followed by aqueous leaching under the following conditions: temperature of 25 °C; extraction time 30 minutes; solid-liquid ratio 50% w/w. The energy consumption of the process was reduced and lithium extractions were higher than 97%. Lithium chloride for use in batteries must have purity equal to or greater than 99.4%. Thus, a characterization of the extracted liquor was performed in order to identify possible contaminants. A purification route of the extracted LiCl solution to remove aluminum, iron and magnesium ions is also proposed as a function of the physicochemical properties of the ions

**Key words:** Li-S battery, lithium chloride, spodumene, leaching.

## 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 (ion-Li) para uso em dispositivos eletrônicos ou em ferramentas elétricas portáteis.

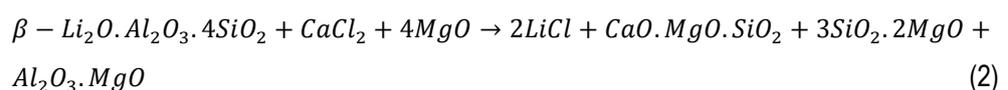
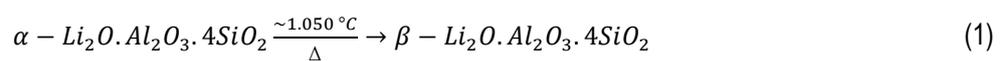
Atualmente as baterias Li-S têm recebido especial atenção devido à sua alta densidade de energia específica teórica, que é de 3 a 5 vezes maior que a das baterias de íon-Li, porém, ainda existem obstáculos para se alcançar essa alta densidade de energia e, principalmente, alta resistência interna e auto descarga (BRUCE et al, 2012). 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.

Devido ao rápido desenvolvimento de baterias de lítio e aceite mercadológico, a demanda por lítio metálico e compostos de lítio de alta pureza tiveram um aumento significativo. O cloreto de lítio é um dos produtos mais importantes da indústria do lítio e, é a principal matéria-prima para a produção do lítio metálico. O cloreto de lítio disponível no mercado é de grau técnico e tem a concentração entre 98% e 99%. O mercado do cloreto de lítio de grau técnico está próximo da saturação, enquanto o preço do cloreto de lítio grau bateria é relativamente alto e a oferta excede a demanda.

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 mundiais (ALBERMALE, 2017; FMC, 2011).

Os principais minerais pegmatíticos carreadores de lítio são a ambligonita, 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  $\text{Li}_2\text{O}$  e no Brasil, é explorado comercialmente no estado de Minas Gerais pela Cia Brasileira de Lítio, AMG Mineração e Sigma Lithium.

Com base nos estudos de El-Naggar (1988) desenvolveu-se um processo de extração de lítio a partir de um concentrado de espodumênio, através da calcinação com cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2$ ) e cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ), obtendo-se como produto final, após lixiviação aquosa, o cloreto de lítio. As Equações 1 e 2 mostram as reações envolvidas. Utilizando-se a relação mássica 1:6 (espodumênio:cloreto) e relação molar 2:1 ( $\text{MgCl}_2$ : $\text{CaCl}_2$ ) foram alcançadas extrações de lítio acima de 95%. O fluxograma do processo desenvolvido está representado na Figura 1.



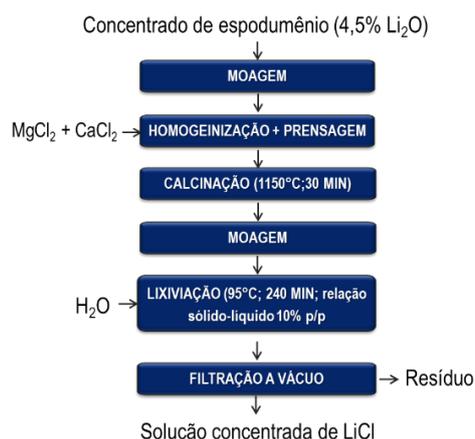


Figura 1. Fluxograma das operações do processo desenvolvido para obtenção do LiCl a partir do espodumênio.

## 2. Objetivo

O objetivo do presente trabalho foi otimizar a etapa de lixiviação do processo desenvolvido de produção de LiCl a partir de espodumênio, propondo também, ainda de forma preliminar, uma rota para purificação do cloreto de lítio.

## 3. Metodologia

### 3.1. Matéria-Prima e Reagentes

Utilizou-se concentrado de espodumênio, com 4,5% de  $\text{Li}_2\text{O}$  e  $\text{P}_{80}$  em  $74 \mu\text{m}$ ; cloreto de magnésio anidro ( $\text{MgCl}_2$ ) fornecidos pela SIGMA e cloreto de cálcio dihidratado ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) fornecidos pela VETEC.

### 3.2. Materiais e Equipamentos

Os ensaios foram realizados em escala de bancada e englobaram operações de beneficiamento de minérios (moagem e classificação) bem como 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.

A análise de lítio foi realizada com as técnicas de espectrofotometria de chama e ICP-OES Horiba Jobin Yvon Modelo Ultima 2. A determinação da concentração de lítio dos sólidos foi realizada após a abertura das amostras com  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HCl}$ .

### 3.3. Ensaios de Lixiviação com Variação de Parâmetros

Os ensaios de lixiviação foram realizados utilizando-se o clínquer do tratamento térmico da mistura de espodumênio,  $\text{MgCl}_2$  e  $\text{CaCl}_2$ , conforme o diagrama de blocos da Figura 1. O clínquer foi cominuído em gral de ágata até  $\text{P}_{80}$  em  $74 \mu\text{m}$ . Os ensaios foram realizados sob agitação com rotação de 250 RPM.

Os ensaios tiveram por objetivo estudar a temperatura, o tempo de extração (lixiviação) e a relação sólido-líquido na etapa de lixiviação para otimização do processo.

Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

A recuperação do lítio extraído foi avaliada segundo a Equação 3.

$$\% \text{ Li extraído} = \frac{\text{Lítio da solução}}{(\text{Lítio da solução} + \text{Lítio do resíduo})} \times 100 \quad (3)$$

### 3.3.1. Temperatura

O clínquer foi lixiviado em água, utilizando uma relação sólido-líquido de 10% p/p durante 240 minutos, na temperatura de 25 °C. Ao final da lixiviação o licor e o resíduo foram separados por filtração a vácuo e analisados.

### 3.3.2. Ensaio cinético

O clínquer foi lixiviado com água, utilizando-se uma relação sólido-líquido de 10% p/p durante 240 minutos, na temperatura de 25 °C. A cada 30 minutos foram retiradas alíquotas, que foram separadas por filtração a vácuo e analisadas.

### 3.3.3. Relação sólido-líquido

O clínquer foi lixiviado em água, durante 30 minutos, na temperatura de 25 °C alterando as relações sólido-líquido para 20, 30, 40 e 50% p/p. Ao final de lixiviação o licor e o resíduo foram separados por filtração a vácuo e analisados.

## 3.4. Caracterização da Solução de LiCl

Os cátions da solução concentrada de LiCl extraída a partir das melhores condições dos ensaios de lixiviação foram caracterizadas a fim de propor uma rota de purificação para obtenção do sal de LiCl grau bateria.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Temperatura

O licor de LiCl resultante da etapa de lixiviação a 25 °C proporcionou uma extração de média de lítio de 97,57%. Na Figura 2, pode-se observar que a solubilidade do LiCl a 25 °C é de aproximadamente 80g/100g de água. Como o ensaio foi realizado com relação sólido-líquido de 10% p/p, a concentração de LiCl é muito inferior ao limite de saturação, o que explica o valor de extração de lítio obtido.

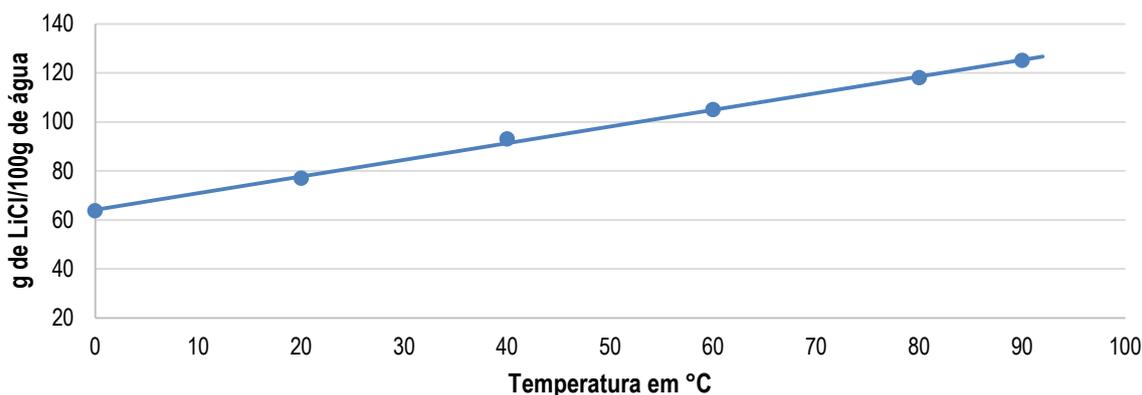


Figura 2. Solubilidade do LiCl em água.

Fonte: Gerhartz, W. (exec ed.). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th ed. Vol A1: Deerfield Beach

A redução da temperatura da lixívia acarreta numa diminuição do consumo energético do processo.

#### 4.2. Ensaio Cinético

O ensaio cinético teve por objetivo estudar a recuperação de lítio em diferentes tempos de lixiviação. Verifica-se, na Figura 3, que a extração média de lítio se apresentou de forma constante. O lítio é rapidamente extraído nos primeiros 30 min de extração, uma vez que a solução de LiCl está longe do limite de saturação. A redução do tempo de lixiviação acarreta numa diminuição no gasto energético, já que propicia menos tempo com agitação.

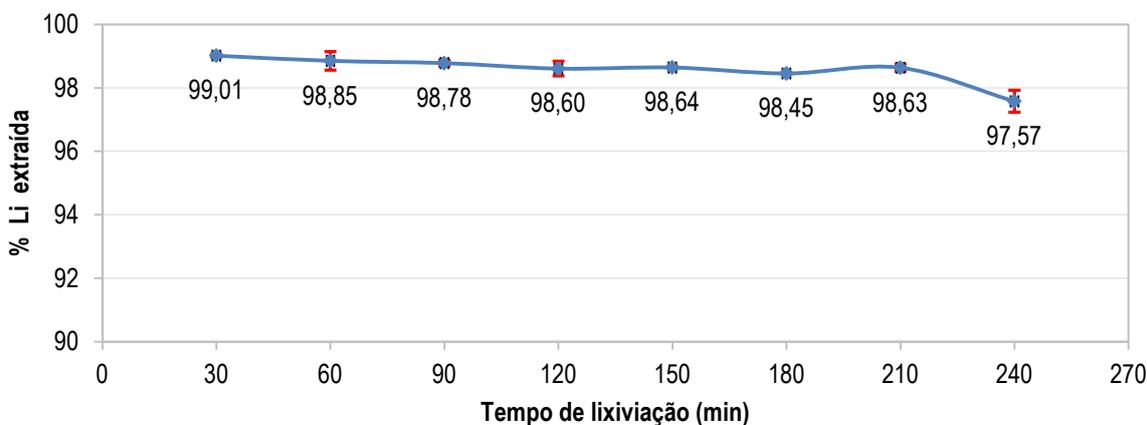


Figura 3. Extração de lítio em função do tempo de lixiviação.

#### 4.3. Relação Sólido-líquido

A Figura 4 mostra os resultados dos ensaios da relação-líquido na etapa de lixiviação. Os resultados também se comportaram de forma constante, mesmo próximo do limite de saturação. Este resultado é considerado satisfatório ao objetivo pretendido, pois acarreta a diminuição do consumo de água no processo. Além disso, um licor com concentrações de LiCl próximas à saturação demandará menor tempo e energia na etapa de secagem por Spray Dryer.

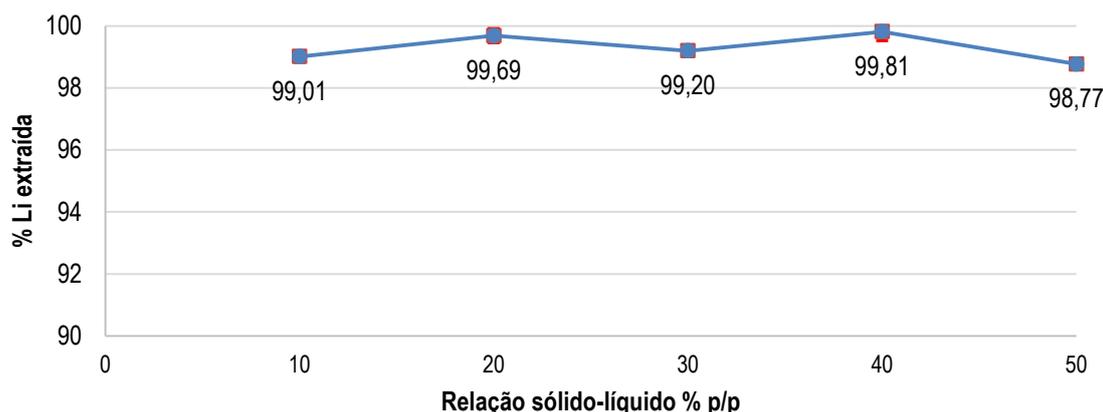


Figura 4. Extração de lítio em função da relação sólido-líquido.

#### 4.4. Caracterização da Solução

A Tabela 1 mostra a composição química solução de LiCl, nas condições de lixiviação otimizadas, isto é, temperatura de 25 °C, 30 minutos de extração e relação sólido-líquido 50% p/p. O objetivo da caracterização foi quantificar os contaminantes da solução e propor uma rota de purificação a fim de se obter um sal de LiCl grau bateria.

Tabela 1. Caracterização da solução de LiCl do processo otimizado da lixiviação.

Li	Na	K	Ca	Mg	Al	Fe	Si
0,92	0,635	0,675	44,55	8,95	<0,02	<0,06	<1

É proposto para a próxima etapa a purificação da solução de LiCl pelo o aumento do pH com adição de LiOH. Inicialmente, elevando o pH até 7, ocorre a precipitação de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) e ferro ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) que será removido por processo de filtração. Em seguida, será elevado o pH até 12, onde ocorre a precipitação do magnésio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) e posterior remoção por filtração. Para a precipitação do cálcio, será adicionado  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de forma a precipitar  $\text{CaCO}_3$ . Após a remoção dos precipitados a solução será neutralizada com adição de HCl diluído.

#### 5. Conclusão

Com base nos ensaios de otimização do processo para produção de LiCl a partir do espodumênio é possível obter extrações superiores a 97% realizando a etapa de lixiviação aquosa nas seguintes condições: temperatura de 25 °C, tempo de residência 30 minutos e relação sólido-líquido 50% p/p. Estes parâmetros de processo otimizados propiciam uma redução significativa no consumo energético do processo, principalmente na etapa de secagem por Spray Dryer.

É possível delinear uma rota de purificação do LiCl com remoção de íons como alumínio, ferro e magnésio variando o pH do meio, bem como a remoção do íon cálcio com a adição de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

## 6. 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.

BRUCE, P. G. et al. Li-O<sub>2</sub> 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.

GERHARTZ, W. (exec ed.). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th ed.Vol A1: Deerfield Beach, FL: VCH Publishers, 1985 to Present., p. VA15: 408

# **Estudos de flotação de carbonatos sem etapa prévia de deslamagem de um minério de pirocloro**

## **Carbonates flotation studies without desliming from pyrochlore ore**

**Carlos Henrique B. Joaquim**  
Bolsista PCI, Técnico em Petróleo e Gás

**Hudson Jean Bianchini Couto**  
Supervisor, Eng. Químico, D. Sc.

### **Resumo**

O CETEM vem desenvolvendo estudos de pesquisa e desenvolvimento em parceria com Niobras focados no aumento da recuperação metalúrgica de  $Nb_2O_5$  com amostras do circuito de flotação da planta BVFR (Boa Vista Fresh Rock). Após a fase preliminar dos estudos que envolveu a avaliação do desempenho da flotação de carbonatos, silicatos e pirocloro, foi identificado que as perdas mais significativas de pirocloro foram encontradas na etapa de flotação de carbonatos. Os estudos foram feitos através da flotação de carbonatos em escala piloto, considerando circuito do tipo *rougher/cleaner*, utilizando colunas de flotação de 6 m de altura e diâmetros internos de 6" e 4". Nos estudos de flotação em coluna, foram realizados 29 ensaios de flotação, sendo 11 amostragens em circuito aberto e 18 considerando o circuito fechado. Considerando uma fração afundada com teor de aproximadamente 15% de CaO, que é a especificação industrial para a etapa de flotação posterior, foi possível atingir recuperações de CaO variando entre 45% e 63% para perdas (recuperações no concentrado *cleaner*) de  $Nb_2O_5$  entre 6% e 11%, o que pode ser considerado muito eficiente e promissor.

**Palavras chave:** flotação, carbonatos, pirocloro, colunas de flotação.

### **Abstract**

CETEM has been developing research and development studies in partnership with Niobras since 2018 focused on increasing the metallurgical recovery of  $Nb_2O_5$  with samples from the flotation circuit of the BVFR (Boa Vista Fresh Rock) plant. After the preliminary phase of the studies that involved the evaluation of carbonate flotation performance, silicate and pyrochlorine flotation, it was identified that the most significant losses of pyrochlore were found in the carbonate flotation stage. The studies were carried out through carbonate flotation on a pilot scale, considering a rougher/cleaner circuit, using 6 m high flotation columns and 6 "and 4" internal diameters. In the column flotation studies, 29 flotation tests were performed, 11 of which were sampled in the open circuit and 18 considering the closed circuit. Considering a sink fraction with a content 15% CaO, according the industrial specification for next flotation stage, it was possible to achieve CaO recoveries ranging from 45% to 63% for losses between 6% to 11% of  $Nb_2O_5$  (recoveries in the cleaner concentrate), which can be considered very efficient and promising.

**Key words:** flotation, carbonates, pyrochlore, flotation columns.

## **1. Introdução**

A CMOC Brasil opera um complexo minero-químico-metalúrgico nos municípios de Ouvidor e Catalão. 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). As principais operações unitárias no processo de concentração de pirocloro incluem britagem, moagem, deslamagem, separação magnética de baixa intensidade, condicionamento, flotação de carbonatos, flotação de silicatos e flotação de pirocloro. 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 (BULATOVIC, 2010; DUFRESNE and GOYETTE, 2004; ESPINOSA GOMEZ, 1987; CHELGANI et al., 2012; GIBSON et al., 2015). O P80 da moagem é em torno de 90 $\mu$ m. A equipe de Desenvolvimento de Processos da Niobras identificou as fontes das principais perdas de  $Nb_2O_5$  na planta de processamento mineral. Em termos gerais, as perdas de pirocloro estão distribuídas nos três circuitos de flotação (carbonatos, silicatos e pirocloro), além de perdas consideráveis na fração lama. No ano de 2018 o CETEM em parceria com a Niobras, realizou estudos de flotação em escala piloto onde foi avaliada a aplicação da tecnologia de flotação em colunas para flotação de carbonatos, silicatos e pirocloro. Os resultados deste estudo estão apresentados em relatório entregue pelo CETEM a Niobras em dezembro de 2018. Após a realização da primeira etapa do trabalho e após discussão dos resultados entre as equipes técnicas do CETEM e CMOC Brasil/China, ficou estabelecido que a próxima etapa do trabalho fosse focada na otimização da etapa de flotação de carbonatos.

## **2. Objetivos**

Este trabalho tem por objetivo geral realizar a flotação de carbonatos em amostra(s) do produto da moagem secundária do circuito de beneficiamento de nióbio da Niobras. Será avaliado o efeito de variáveis de processo na flotação de carbonatos em colunas de flotação em escala contínua. Além disso, faz parte dos resultados desse projeto um estudo de caracterização mineralógica da amostra incluindo quantificação dos minerais e estudos de liberação via Mineral LiberationAnalyser (MLA).

## **3. Material e Métodos**

### **3.1 Amostras**

Para a execução dos ensaios de flotação deste projeto foram recebidos no CETEM amostras dos produtos da moagem secundária da Niobras. A Figura 1 apresenta foto da operação de descarregamento e armazenamento das bombonas nas dependências do CETEM.



Figura 1. Fotos do recebimento, descarregamento e armazenamento da amostra de polpa recebida no CETEM.

### 3.2. Caracterização Mineralógica

As análises químicas das amostras da alimentação e dos fluxos gerados no processo de deslamagem e flotação foram realizadas através da técnica de Fluorescência de Raios-X no laboratório da CMOC em Ouvidor - GO. A distribuição de tamanho das partículas das amostras de estudo foi determinada pela técnica de peneiramento a úmido.

### 3.3. Preparação da Amostra

A polpa recebida foi homogeneizada por meio de agitação mecânica e re-circulação, utilizando uma bomba de polpa vertical, conforme Figura 2 a seguir. No recalque da bomba vertical foi instalado um sistema de amostragem de polpa para retirada de amostras para caracterização e para os ensaios de flotação. Todas as amostras que seguiram para a etapa de flotação foram desaguadas para corrigir a porcentagem de sólidos necessária para os ensaios.



Figura 2. Montagem do sistema de homogeneização e amostragem de polpa.

### 3.4. Estudos de Flotação

Para os estudos de flotação rougher/cleaner deste projeto foram utilizadas colunas de 6" e 4" com uma altura de 6m em escala piloto, com uma taxa de alimentação de 60-120 kg/h. O número de teste coletados foram de 29.

### 3.5. Amostragem

A amostragem foi feita após ajustado o nível desejado da variável de estudo, e intervalo que variou entre 60 e 90 minutos, dependendo do circuito de flotação e da variável estudada, para que fosse estabelecido o estado estacionário do processo e então era tomada uma amostra simultânea do fluxo do concentrado e do rejeito entre 3-10 minutos. As amostras de polpa dos produtos da flotação foram pesadas, secadas em estufa a temperatura entre 80-100 °C e após secas foram preparadas alíquotas para análises químicas.

### 3.6. Reagentes

Em todos os ensaios foi utilizado amido de milho como depressor após gelatinização com soda com relação amido de NaOH de 4:1. Foi utilizado como coletor de apatita o ácido graxo Lioflot®502-A, fornecido pela CMOC, após processo de saponificação com soda cáustica a uma relação de ácido graxo de NaOH de 10:1. Para ajuste de pH na flotação foram utilizadas soluções de soda cáustica. A água utilizada nos estudos de flotação foi a de processo enviada pela CMOC para esse estudo.

## 4. Resultados e Discussões

O Teste 1, Flotação de carbonatos em circuito *rougher/cleaner* em colunas de flotação (escala piloto), foi realizado com o objetivo de avaliar o desempenho da flotação de carbonatos em colunas, considerando o circuito *rougher/cleaner* em sistema aberto e fechado, utilizando as colunas com diâmetro de 6" e 4". A Figura 3 apresenta o fluxograma simplificado adotado nos estudos de flotação em colunas de 6" e 4" de diâmetro interno, e com 6m de altura. A taxa de alimentação variou entre 60-120 kg/h de sólidos, base seca, e o tempo médio de residência da polpa nas colunas de flotação foi de 17 minutos etapa *rougher*.

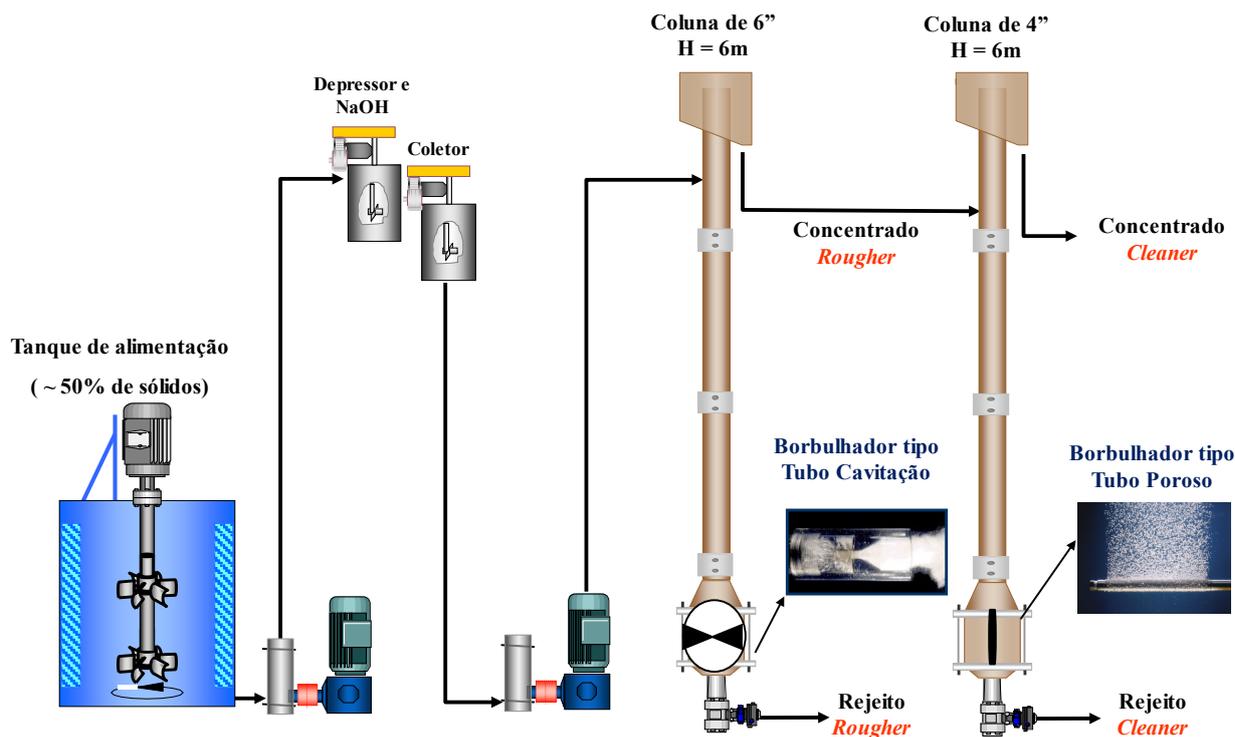


Figura 3. Fluxograma do circuito de flotação *rougher* e *cleaner* de carbonatos em colunas de 6" e 4".

A polpa contendo aproximadamente 50% de sólidos em peso foi armazenada num tanque pulmão com capacidade de 1300 L dotado com agitador mecânico e com uma bomba do tipo vertical. A partir do tanque pulmão a polpa foi alimentada com controle de vazão através de uma bomba peristáltica ao primeiro tanque de condicionamento onde foram adicionados o depressor e a soda. No segundo tanque foram adicionados o coletor e a água de diluição, e feita a medição do pH para que fosse mantido os valores programados. O sistema de condicionamento é constituído por dois tanques cilíndricos com volume útil de 20 L. O tempo médio de residência em cada condicionador foi em torno de 20 minutos e a transferência da polpa entre os tanques foi feita por gravidade. Após o condicionamento com os reagentes, a polpa foi alimentada através de uma bomba peristáltica para a coluna de flotação de 6" 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 4" de diâmetro onde foi realizada a etapa *cleaner*. Os ensaios de flotação foram realizados em sistema aberto (totalizando 11 testes) e fechado (15 testes). Para os testes com o sistema fechado, o fluxo do rejeito *cleaner* foi bombeado através de uma bomba peristáltica ao segundo tanque, como cargacirculante, para também alimentar a flotação *rougher* na coluna de 6". Para os testes realizados com o sistema em aberto, ambos rejeitos *rougher* e *cleaner* foram armazenados em bombonas. A Figura 4 apresenta a distribuição granulométrica por grupo de minerais.

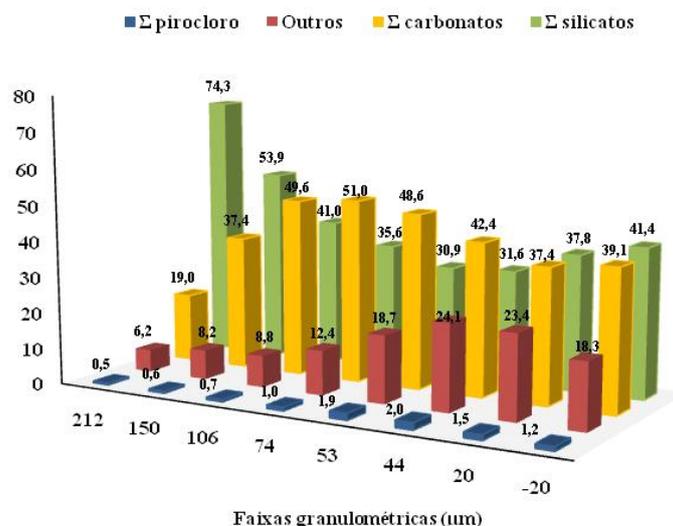


Figura 4. Distribuição de grupo de minerais presentes na amostra por faixa granulométrica.

A Figura 5 apresenta a correlação entre a perda de  $Nb_2O_5$  no concentrado *cleaner* de carbonatos e a recuperação de CaO no concentrado *cleaner* e o teor de CaO no afundado final (*rougher + cleaner*). Considerando uma perda de  $Nb_2O_5$  no flutuado *cleaner* de carbonatos de aproximadamente 20,4%, a recuperação de CaO no concentrado *cleaner* é de 71,4% e o teor de CaO na fração afundada é da ordem de 12%. Para perda de  $Nb_2O_5$  da ordem de 7,8%, a recuperação de CaO é da ordem de 54,2% e o teor de CaO na fração afundada ao redor de 15%.

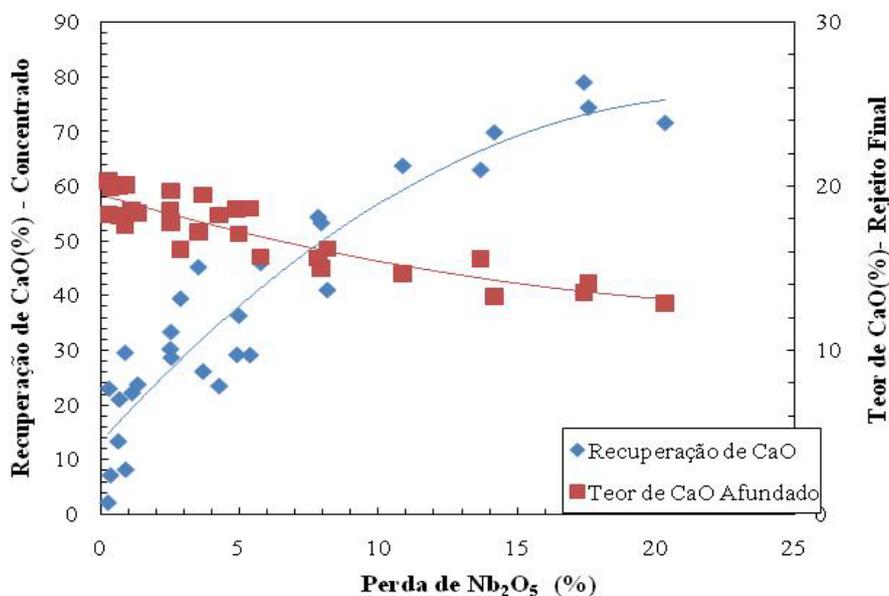


Figura 5. Perda de  $Nb_2O_5$  e a recuperação de CaO no concentrado de carbonatos e teor de CaO na fração afundada.

## 5. Conclusão

Fica claro pela tendência das curvas que há uma seletividade maior das espécies minerais quando a flotação é feita em coluna. Considerando uma fração afundada com teor de aproximadamente 15% de CaO, que é a especificação industrial para a etapa de flotação posterior, é possível atingir recuperações de CaO variando entre 45% e 63% para perdas (recuperações no concentrado *cleaner*) de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entre 6% e 11%, o que pode ser considerado muito eficiente e promissor. Os resultados também indicam que para dosagens de depressor abaixo de 700 g/t, é possível utilizar dosagens menores de coletor (abaixo de 200 g/t) para que se obtenham melhores resultados metalúrgicos.

## 6. Agradecimentos

Agradeço ao CETEM por todo suporte, ao CNPq pela bolsa concedida, e aos pesquisadores e amigos que trabalharam juntos nessa pesquisa.

## 7. Referência

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.

# **Estudo de flotação em coluna para concentração da fração fina de minério de fosfato**

## **Column flotation study for concentration of the fine fraction of a phosphate ore**

**Ernande João Alvarenga dos Santos**

Bolsista PCI, Técnico em Químico, Colégio Mercúrio

**Elves Matiolo**

Supervisor, Eng. De Minas, D.Sc

### **Resumo**

Flotação é o principal processo empregado para a concentração de apatita nos minérios fosfáticos brasileiros. O circuito de beneficiamento geralmente compreende as etapas de britagem, moagem, separação magnética, classificação e deslamagem, e flotação. Após a etapa de classificação, são gerados dois fluxos na planta, denominados “grossos” e “finos”. Em sua grande maioria, o fluxo de grossos segue para a flotação com uso de células convencionais, enquanto o fluxo de finos é direcionado para a flotação em colunas. Há exceções a esses circuitos, com a aplicação de células mecânicas para a flotação em conjunto das frações grossa e fina, como a planta de beneficiamento que serviu de base para esse estudo. Considerando a experiência industrial brasileira com a flotação de grossos e finos, foi proposto um estudo para avaliar a aplicação de colunas de flotação no fluxo de finos de uma planta industrial. Considerando o circuito proposto foi possível obter a partir de uma amostra com teor de  $P_2O_5$  de 18,8%, um concentrado final com teor de  $P_2O_5$  de cerca de 35%, e recuperações de  $P_2O_5$  de até 48%.

**Palavras chave:** flotação, apatita, colunas, finos.

### **Abstract**

Flotation is the main process used for the concentration of apatite in Brazilian phosphate ores. The processing flowsheets generally comprises the stages of crushing, grinding, magnetic separation, classification and desliming, and flotation. After the classification stage, two fractions are generated in the plant, called “coarse” and “fine”. Mostly, the coarse fraction uses flotation with conventional cells, while the fine fraction is directed to columns flotation. There are exceptions to these flowsheets, with the application of mechanical cells for the flotation of the joint fraction, such as the beneficiation plant that served as the basis for this study. Considering the Brazilian industrial experience with coarse and fine flotation, a study was proposed to evaluate the application of flotation columns in the fines fraction of an industrial plant. Considering the proposed flowsheet, it was possible to obtain from a sample with a  $P_2O_5$  content of 18.8%, a final concentrate with a  $P_2O_5$  content of about 35%, and  $P_2O_5$  recoveries of up to 48%.

**Key words:** flotation, apatite, column, fine.

## 1. Introdução

No beneficiamento de minérios fosfáticos no Brasil, a flotação é o principal processo empregado para concentração de apatita (MATIOLLO et al., 2019). As principais plantas beneficiamento de apatita, produzem a partir de minérios com teor médio de 5 a 15% de  $P_2O_5$ , concentrados com teor médio de 35% de  $P_2O_5$  e, teores máximos de  $SiO_2$  e  $Fe_2O_3$ , 3% e 7%, respectivamente (TESTA, 2008).

Em geral, os circuitos empregados para a concentração dos minérios de fosfatos brasileiros envolvem as operações de britagem, moagem (primária e secundária), separação magnética, classificação, deslamagem e concentração por flotação (LOUREIRO et al., 2005). A etapa de concentração envolve ainda a flotação de barita e flotação de apatitas. Após a etapa de separação magnética, o produto não magnético alimenta o circuito de moagem de bolas, e o produto cominuído segue para a etapa de classificação e deslamagem, onde o produto com  $P_{90}$  menor que 10  $\mu m$  são descartados, e dois fluxos de processo são gerados. Estes fluxos tipicamente denominados de “grossos”, com  $P_{50}$  da ordem de 70  $\mu m$ , e “finos”, com  $P_{50}$  da ordem de 20  $\mu m$ , são direcionados a etapa de flotação. Usualmente utilizam-se células mecânicas convencionais para o tratamento das partículas grossas e colunas de flotação para a concentração da apatita contida na fração fina (MATIOLLO et al., 2017). Porém há exceções na indústria, como o circuito de Araxá (MG) que emprega o uso de colunas de flotação para os dois fluxos (GUIMARÃES & PERES, 2002).

A usina de beneficiamento que serviu como base deste estudo, aplica a concentração por flotação no fluxo conjunto de grossos e finos. O circuito de flotação considerado compreende as etapas *rougher*, *cleaner* e *scavenger*, sendo realizado somente com células mecânicas. Considerando a prática industrial brasileira, foi proposto um estudo para avaliar a flotação do fluxo de finos da planta utilizando colunas de flotação.

## 2. Objetivos

O presente estudo visa avaliar a aplicação de flotação em colunas, considerando a configuração do tipo *rougher/cleaner*, para a concentração da fração fina de um minério de fosfato.

## 3. Materiais e Métodos

As amostras utilizadas são provenientes do underflow de duas baterias de ciclones (A e B) da Usina de Beneficiamento, homogeneizadas para compor uma amostra única (AB). As amostras passaram pelo circuito de moagem e classificação da planta, sendo que a amostra A passou por uma etapa prévia de flotação de barita, enquanto a amostra B apenas foi classificada. As análises químicas das amostras foram feitas utilizando a técnica de Fluorescência de Raios-X, e a análise granulométrica foi feita utilizando a técnica de peneiramento á úmido, utilizando a série Tyler de peneiras: 420, 300, 212, 150, 106, 74, 53, 37, 20  $\mu m$ . A preparação da amostra foi feita em tanques, para homogeneização da polpa por agitação mecânica e retirada de amostras para caracterização e preparação para flotação.

Os ensaios de flotação foram realizados em escala piloto utilizando colunas de flotação de 2" e 3" de diâmetro (2 m de altura) acoplados a Mini - Planta Piloto (MPP), onde foi realizado o condicionamento da polpa. Os reagentes utilizados foram amido de milho como depressor após gelatinização com NaOH, e o ácido graxo Lioflot®567 após processo de saponificação com soda, como coletor. Foi utilizado soluções de NaOH para o ajuste de pH.

O circuito de flotação consistia num tanque pulmão de homogeneização de polpa, que alimentava os tanques de condicionamento e estes alimentavam as colunas de flotação. O transporte da polpa e controle de vazão foi feito por meio de bombas peristálticas, e o controle de injeção de ar e água de lavagem feito através de rotâmetros.

As amostragens destes ensaios foram feitas após estabelecido o estado estacionário no circuito, cerca de 60 minutos após o início de cada condição proposta, e foram coletadas amostras simultâneas dos fluxos concentrado e rejeito durante cerca de 10 minutos.

#### 4. Resultados e Discussões

A análise química da amostra que alimentou a flotação mostra o teor de  $P_2O_5$  de 18,8%, enquanto o teor dos contaminantes,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CaO$  e  $BaO$  foi de 24,2%, 18,4%, 22,9% e 0,5% respectivamente. A análise granulométrica da amostra, exposta na Figura 1, apresenta distribuição consideravelmente fina, com  $P_{80}$  de  $53\mu m$  e  $P_{50}$  de  $38\mu m$ .

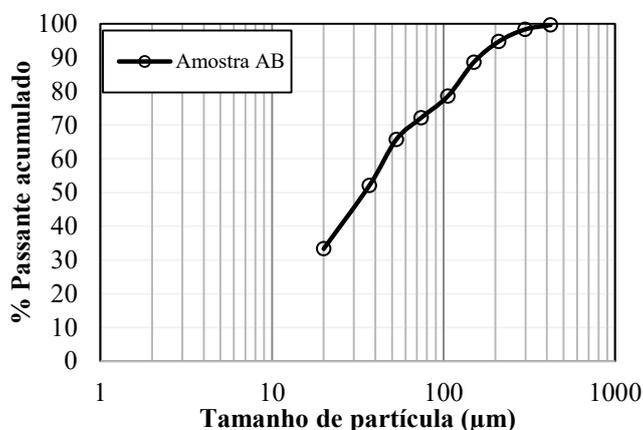


Figura 1. Distribuição granulométrica da amostra composta AB.

A Figura 2 (A-B-C-D) expõe os resultados obtidos na flotação. A Figura 2-A apresenta os resultados do teor versus recuperação de  $P_2O_5$  do concentrado e rejeito final dos 22 ensaios de flotação. O teor de  $P_2O_5$  variou de 22,8% a 35,4%, e a recuperação de  $P_2O_5$ , variou de 12,9% até 59,6%.

A Figura 2-B apresenta os resultados de teor versus recuperação de  $P_2O_5$  dos concentrados da etapa *rougher* e *cleaner*. Nota-se que os resultados do concentrado *cleaner* situa-se levemente para a direita, demonstrando que houve enriquecimento do concentrado *cleaner* em relação ao concentrado *rougher*. No entanto, a recuperação de  $P_2O_5$  teve uma leve queda ao adicionar a etapa *cleaner* ao circuito.

As Figuras 2-C e 2-D apresentam os resultados do teor e recuperação de  $P_2O_5$  versus a dosagem de coletor, mantendo a dosagem de depressor fixa em dois diferentes valores, 2180 g/t e 1790 g/t. Os melhores resultados foram alcançados com o depressor mais alto, e a dosagem de coletor na faixa de 150 - 250 g/t. Percebe-se pelas figuras que o teor de  $P_2O_5$  é fortemente influenciado pela dosagem de depressor.

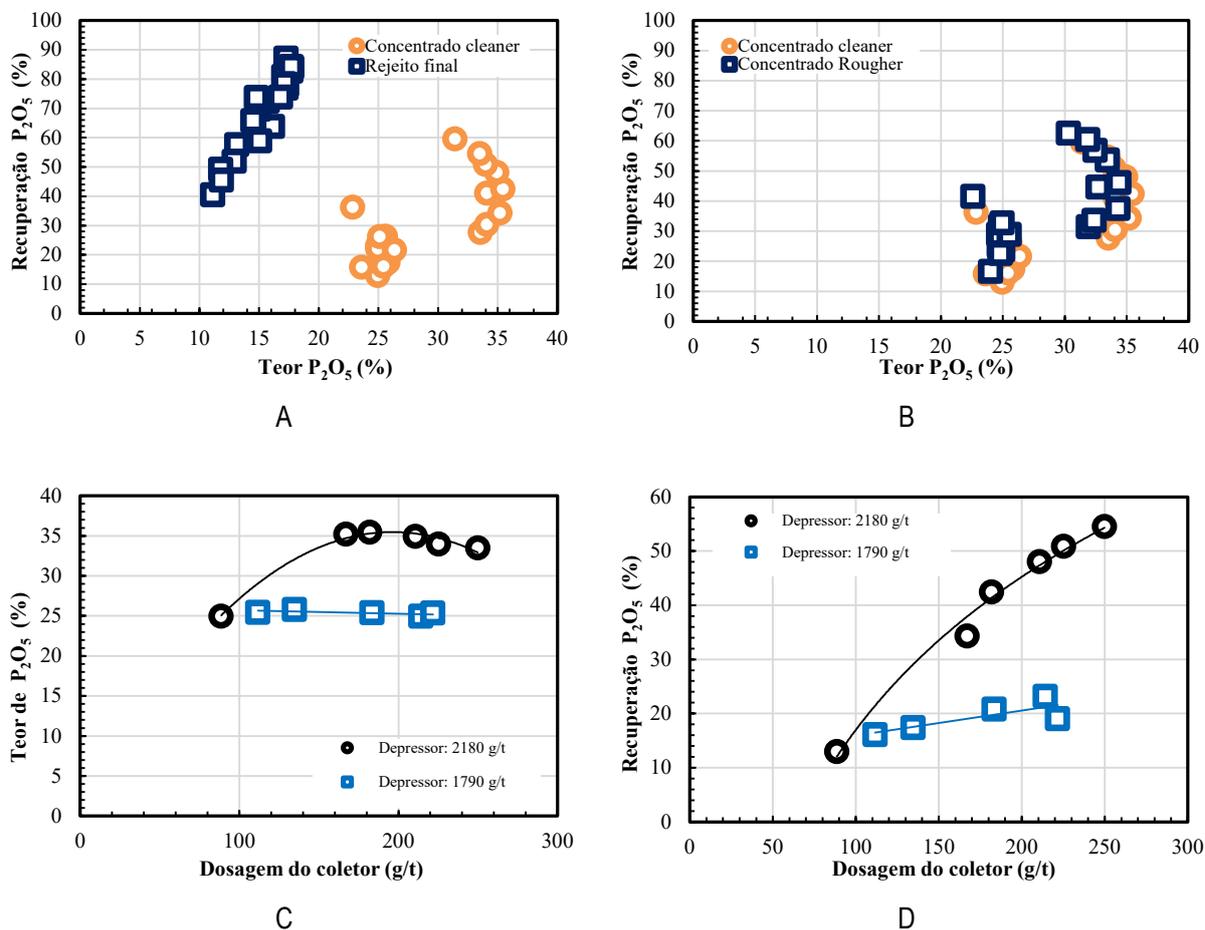


Figura 2. (A) Recuperação versus teor de  $P_2O_5$  dos produtos da flotação. (B) Recuperação versus teor de  $P_2O_5$  nos concentrados. (C) Teor de  $P_2O_5$  versus dosagem do coletor. (D) Recuperação de  $P_2O_5$  versus dosagem do coletor.

Considerando os melhores resultados obtidos, foram alcançados teores médios de  $P_2O_5$  de cerca de 34% e recuperação de  $P_2O_5$  de 43%. O melhor resultado atingiu o teor de  $P_2O_5$  de cerca de 35% e recuperação de  $P_2O_5$  de 48%, para uma dosagem de 211 g/t de coletor e 2196 g/t de depressor.

## 5. Conclusão

Este estudo avaliou o desempenho da flotação em colunas da fração fina de um minério de fosfato brasileiro. Os valores obtidos indicam que é possível se obter um concentrado com teor final de cerca de 35%, atendendo a especificação necessária de processo. Os resultados da adição da etapa cleaner corroboram a necessidade da desta etapa, visto que os melhores resultados de teor de  $P_2O_5$  foram alcançados com o uso da etapa cleaner.

A recuperação global de  $P_2O_5$  foi de cerca de 30%, o que pode ser considerada baixa. Recomenda-se uma maior investigação sobre a separação dos fluxos, com o uso de uma amostra global da alimentação, sendo feita a separação do fluxo de grossos e finos.

## 6. Agradecimentos

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

## 7. Referências Bibliográficas

EL-SHALL, H., ZHANG, P., ABDEL KHALEK, N. et al. Beneficiation technology of phosphates: challenges and solutions. **Mining, Metallurgy & Exploration**. v. 21, p.17-26, 2004.

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.

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. p.141-172.

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.

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**, v. 9, n. 391, 2019.

TESTA, FG. **Avanço na flotação de finos de minérios com condicionamento de alta intensidade**.2008. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre; 2008.

# **Estudo do aproveitamento de elementos terras raras de lâmpadas esgotadas**

## **Study of the use of rare earth elements 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 (ETR) se tornaram essenciais como recurso mineral tecnológico e estratégico para o avanço de diversos países. As suas aplicações estão relacionadas a diversos produtos tais como: lâmpadas fluorescentes, catalisadores, telas de computadores e TVs, lasers, entre outros. Com o fim da vida do produto eletroeletrônico, o mesmo torna-se uma fonte secundária de metais críticos e a reciclagem torna-se importante na recuperação de ETR. Recuperar estes metais críticos contidos nos fósforos e óxidos de lâmpadas fluorescentes esgotadas através da lixiviação sulfúrica, pode ajudar a aumentar as reservas nacionais e diminuir a importação destes metais. O presente projeto busca recuperar ETR a partir do pó fosfórico de lâmpadas fluorescentes esgotadas. Na etapa anterior, realizou-se o estudo do pó fosfórico e se concluiu que a extração dos óxidos ocorreu facilmente na presença de ácido sulfúrico como agente lixiviante, com preferência para a extração de Y. Este trabalho apresenta uma proposta de estudo para a recuperação dos ETR do licor obtido ao final da etapa de lixiviação baseada no uso da biossorção como uma tecnologia verde e sustentável.

**Palavras chave:** Lâmpadas fluorescentes, Lixiviação, Biossorção, Elementos terras-raras.

### **Abstract**

The elements of rare earths (REE) have become essential as a technological and strategic mineral resource for the advancement of several countries. Its applications are related to several products such as: fluorescent lamps, catalysts, computer screens and TVs, lasers, among others. With the end of the life of the electronics product, it becomes a secondary source of critical metals and recycling becomes important in the recovery of REE. Recovering these critical metals contained in phosphors and oxides of fluorescent lamps depleted by sulfuric leaching, can help increase national reserves and decrease the import of these metals. The present project seeks to recover REE from the phosphor powder from spent fluorescent lamps. In the previous step, the study of the phosphor powder was carried out and it was concluded that the extraction of the oxides occurred easily in the presence of sulfuric acid as a leaching agent, with preference for the extraction of Y. This work presents a study proposal for the recovery of the REE from the liquor obtained at the end of the leaching stage based on the use of biosorption as a green and sustainable technology.

**Key words:** Fluorescent lamps, Leaching, Biosorption, Rare-earth elements

## 1. Introdução

### 1.1. Terras-raras e a Reciclagem

Os elementos de terras-raras (ETR) se tornaram essenciais como recurso tecnológico e estratégico para o avanço de diversos países. As aplicações estão relacionadas a diversos produtos tais como: lâmpadas fluorescentes, catalisadores, telas de computadores e TVs, lasers, entre outros (WU et al., 2014). Com o fim da vida do produto eletroeletrônico, a reciclagem torna-se importante na produção e recuperação de ETR. As lâmpadas fluorescentes são constituídas com pó fosfórico como material fluorescente, o qual contém principalmente as terras-raras Y, La, Ce, Pr, Tb e Eu, e mais alguns outros metais nobres de interesse (BINNEMANS & JONES, 2014).

Os fósforos existentes nas lâmpadas fluorescentes aparecem geralmente de cinco formas, são eles:  $\text{LaPO}_4:\text{Ce}^{3+}\text{Tb}^{3+}$  (LAP);  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (YOX);  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (YOX);  $(\text{Ce}, \text{Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$  (CAT);  $(\text{Gd}, \text{Mg})\text{B}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$  (CBT);  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$  (BAM). Existem também os halofosfatos adicionados ao pó fosfórico para melhoria das cores, porém, não apresentam ETR (a massa do halofosfato pode ultrapassar os 50%, sendo um problema ao pó fosfórico pelo fato de diminuir o valor econômico) (LIU et al. 2013). Ao falarmos sobre reciclagem, os processos discutidos apresentam a concentração do material desejado na cadeia produtiva, obtendo matéria-prima para fornecer a indústria. As alternativas estudadas com intuito de reaproveitar o pó fosfórico rico em ETR através da reciclagem, são: 1) A aplicação direta do pó fosfórico na fabricação de novas lâmpadas; 2) A separação de todas as partes de forma individual e reciclagem por meios físico-químicos; 3) Lixiviação ácida do pó fosfórico para recuperar as ETR.

### 1.2. O Domínio Chinês no Mercado de Terras-raras

A importância da reciclagem de ETR de fontes secundárias como os resíduos eletroeletrônicos e lâmpadas fluorescentes, está no aumento das reservas destes metais críticos proporcionando o desenvolvimento do país sem a dependência total do consumo externo.

A China tem percebido o mercado de ETR como estratégico. As vantagens da China são a mão de obra barata e a facilidade em trabalhar com legislações ambientais frágeis, assim é possível exportar ETR a preços muito baixos eliminando outros países concorrentes. Com o domínio do mercado externo a China investiu comprando outras empresas. Desta forma o mundo foi alertado para o monopólio existente nos dias de hoje.

Uma das estratégias utilizadas é restringir a exportação de ETR no mesmo momento em que o mundo aumenta o consumo, desta forma a China cria o aumento da demanda em relação à oferta e conseqüentemente os preços sobem (LAPIDO-LOUREIRO, 2013). Os chineses forneceram praticamente toda importação feita pelos EUA de 2014 a 2017. O governo chinês pode vir a utilizar seu domínio no mercado contra os Estados Unidos na guerra comercial. Com a diminuição da oferta e aumento do preço devido ao monopólio, faz-se necessário o

investimento em pesquisas para buscar novas fontes dos ETR. Existe a procura por novos depósitos minerais ou reabertura de antigas minas e o reprocessamento conhecido como mineração urbana que consiste no reprocessamento de materiais no fim da vida útil.

### **1.3. Logística Reversa**

Entrou em vigor em 2010 no Brasil a lei 12.3015 destinada a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). Documento criado para proteger o meio ambiente através da reciclagem, reutilização e redução de insumos. A logística reversa foi estabelecida como ponto principal e faz parte do desenvolvimento econômico e social definido por diversas ações. A coleta dos resíduos sólidos para o reaproveitamento na produção ou destinação de forma adequada.

A PNRS cria incentivos fiscais para empresas colaboradoras que ajudam com a diminuição de resíduos sólidos nas grandes cidades. No Brasil existem empresas disponíveis para realizarem a coleta seletiva das lâmpadas, porém, somente 6% é destinada para algum tipo de reciclagem e tratamento antes do descarte ou reutilização (MOURÃO, 2012). A descontaminação do mercúrio encontrado na lâmpada é feita na maior parte por 8 empresas no Brasil. São elas: Tramppo, Hg Descontaminação, Naturalis Brasil, Apliquim Brasil Recicle, RL Higiene, Mega Reciclagem, Sílex e Recitec. A empresa líder entre elas é a Apliquim Brasil Recicle.

Por mais importante que seja o trabalho das empresas, o reaproveitamento somente do mercúrio e dos metais da estrutura gera o desperdício dos fósforos ricos em ETR.

Diante das informações citadas verificamos a importância da recuperação dos elementos de ETR contidos no pó fosfórico. Em trabalhos anteriores, verificamos que a extração dos óxidos ocorre facilmente com a utilização do ácido sulfúrico como agente lixiviante. No processo de lixiviação, as ETR 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. 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.

## **2. Objetivos**

Desenvolver processos de extração, separação e recuperação de ETR de pó fosfórico de lâmpadas fluorescentes esgotadas baseados na lixiviação ácida e biossorção.

## **3. Materiais e Métodos**

A amostra fosfórica de pó de lâmpada foi fornecida por uma empresa responsável pela reciclagem de lâmpadas. O quarteamento do pó foi realizado no CETEM. Uma das amostras representativas de 20g foi pulverizada no

moinho de barra e entregue para a análise de FRX ((Fluorescência de raios-X – marca Ultima). As análises químicas foram realizadas pela Coordenação de Análises Mineraias – COAMI do CETEM e apresentaram teores de 37,2% de SiO<sub>2</sub>, 20,0% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1,0% de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,13% de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 0,19% de CeO<sub>2</sub>.

## 4. Experimental

### 4.1. Lixiviação do Pó Fosfórico

No trabalho anterior, foi realizado a lixiviação sulfúrica da amostra de pó fosfórico. Nesta etapa, foi realizado a lixiviação clorídrica de acordo com um planejamento do tipo fatorial incompleto. A análise estatística da rota foi realizada pelo software Statistica 12<sup>®</sup>. Os testes foram feitos em placa de cerâmica de aquecimento e agitação magnética marca IKA. A agitação se manteve em 300 RPM.

Tabela 1. Planejamento de experimentos para a lixiviação clorídrica.

Teste	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Conc. HCl (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

A próxima etapa após a lixiviação é separar o sólido do líquido através de filtração a vácuo. A filtração foi feita com funil de Büchner, papel de filtro quantitativo previamente pesado e um kitassato. O sólido foi seco em estufa durante 24h a 60°C e posteriormente pulverizado com auxílio de grau e pistilo e enviados para análise semiquantitativas em FRX (marca Axios).

### 4.2. Biossorção de ETR a partir do Licor de Pó Fosfórico

Para a recuperação de ETR, será utilizado o processo de biossorção com o uso do biossorvente alginato de cálcio. O biossorvente foi obtido através do gotejamento de 10 mL de solução de alginato de sódio 2% (m/v) em 15 mL de solução CaCl<sub>2</sub> 1M. O processo de biossorção foi conduzido em Erlenmeyers de 125 mL contendo 20 mL do licor lixiviado. Os frascos permaneceram sob agitação constante de 150 rpm à 30 °C. A cinética do processo de biossorção foi avaliada nos tempos de 30min, 1h, 2h, 4h, 6h e 24h com o licor clorídrico obtido nas melhores condições determinadas na etapa anterior. Após o término do tempo de contato, as soluções foram filtradas para remoção do pó fosfórico e enviadas para análise das concentrações finais de ETR com o uso de ICP-OES.

## 5. Conclusão

O presente projeto busca recuperar ETR a partir do pó fosfórico de lâmpadas esgotadas. Após as análises químicas, espera-se determinar a melhor condição de lixiviação clorídrica do material sólido para a obtenção de um licor contendo ETR. A partir desta solução, espera-se obter a recuperação seletiva de ETR (La e Y) através de um processo de biossorção utilizando alginato de cálcio como material adsorvente.

## 6. Agradecimentos

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

K. BINNEMANS, P.T. JONES. **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.

YUFENG WU, XIAOFEI YIN, QIJUN ZHANG, WEI WANG, XIANZHONG MU, **The recycling of rare earths from waste tricolor phosphors in fluorescent lamps: A review of processes and Technologies**, Resources, Conservation and Recycling, 88 (2014) 21-31.

LAPIDO-LOUREIRO, Francisco Eduardo. **O Brasil e a reglobalização da indústria das terras-raras/** Francisco Eduardo LapidoLoureiro, Ronaldo Luiz C. dos Santos (Ed.) – Rio de Janeiro: CETEM/ MCTI, 2013.

MOURÃO, Renata Fernandes; Seo, Emília Satoshi Miyamaru. **Logística Reversa de Lâmpadas Fluorescentes**. InterfacEHS: Revista de Saúde, Meio Ambiente e Sustentabilidade, vol. 7, no 3, 2012.

LIU, H., et al. **A critical review of recycling rare-earths from waste phosphor**. Waste Management (2013).

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

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

Fábio Silva da Costa

Bolsista de Capacitação Institucional, Técnico em Química

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<sup>-</sup> 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<sup>-</sup> 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<sup>-</sup> 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.

**Keywords:** 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 M $\Omega$ .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<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) nas concentrações de 1000 mg L<sup>-1</sup> foi utilizada para a validação dos métodos testados.

Uma solução mista de álcool polivinílico (PVA) +AgNO<sub>3</sub> + HNO<sub>3</sub> 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 ( $\text{Cl}^-$ ) (Metrohm 60502120) foram utilizados para as medidas potenciométricas.

### **3.1. Método Turbidimétrico com Adição de Álcool Polivinílico (PVA)**

O procedimento foi semelhante ao item 3.1.do relatório anterior. Ao invés de se adicionar solução de  $\text{AgNO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , foi adicionada uma solução mista contendo PVA +  $\text{AgNO}_3$  +  $\text{HNO}_3$ . O PVA foi adicionado para evitar a sedimentação de  $\text{AgCl}$  formado e desta forma aumentar a estabilidade da suspensão para leitura turbidimétrica.

## **4. Resultados e Discussão**

### **4.1. Método Turbidimétrico com Adição de PVA: Influência da Faixa de Concentração e do Comprimento de Onda de Leitura da Absorvância**

A Figura 1 apresenta as curvas analíticas obtidas em baixa concentração com as medidas de absorvância medidas em 420 nm (A) e 500 nm (B), assim como os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e os coeficientes da equação de ajuste linear. As curvas foram construídas com as seguintes soluções padrão: 0,50; 1,0; 2,0; 4,0, 6,0, 8,0 e  $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}^-$ . O ensaio foi realizado com PVA. Todos os valores de  $R^2$  foram satisfatórios ( $\geq 0,99$ ). O maior valor de  $R^2$  (0,9994) foi obtido quando as leituras de absorvância foram realizadas em 500 nm. Além de apresentar a melhor linearidade, também tem o menor ruído de fundo, representado pelo coeficiente linear da curva. Por outro lado, a sensibilidade, representada pelo coeficiente angular da curva, é ligeiramente menor do que em 420 nm.

A Figura 2 apresenta as curvas analíticas obtidas em alta concentração com as medidas de absorvância medidas em 420 nm (A) e 500 nm (B), assim como os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e os coeficientes da equação de ajuste linear. As curvas foram construídas com as seguintes soluções padrão: 5,0; 10,0; 20,0 e  $30,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}^-$ . O ensaio foi realizado com PVA. Todos os valores de  $R^2$  foram satisfatórios ( $\geq 0,999$ ). O maior valor de  $R^2$  (0,9998) foi obtido quando as leituras de absorvância foram realizadas em 500 nm. Ambas as curvas, apresentam excelente linearidade, com baixíssimo ruído de fundo. Por outro lado, a sensibilidade, representada pelo coeficiente angular da curva, também neste caso, é ligeiramente menor em 500 nm.

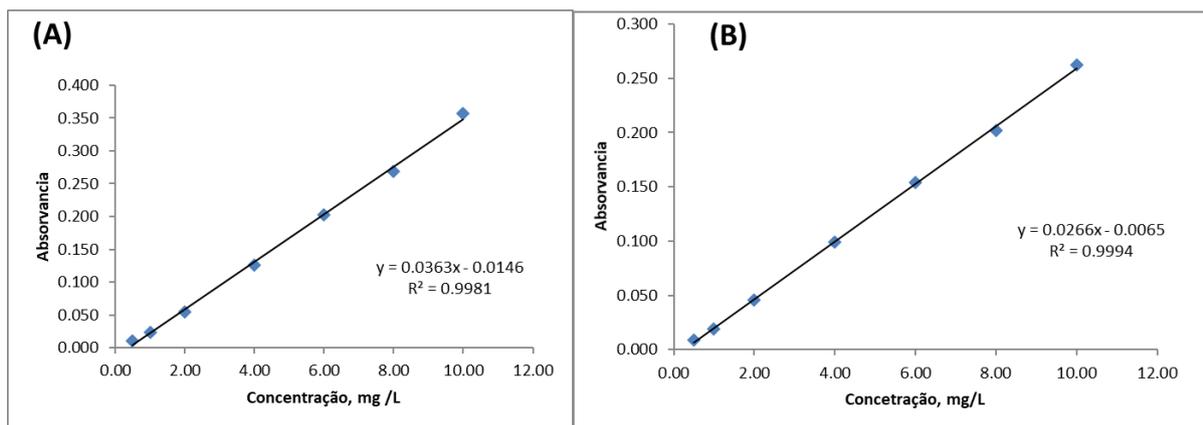


Figura 1. Curvas analíticas obtidas em baixa concentração com as medidas de absorvância medidas em 420 nm (A) e 500 nm (B), assim como os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e os coeficientes da equação de ajuste linear.

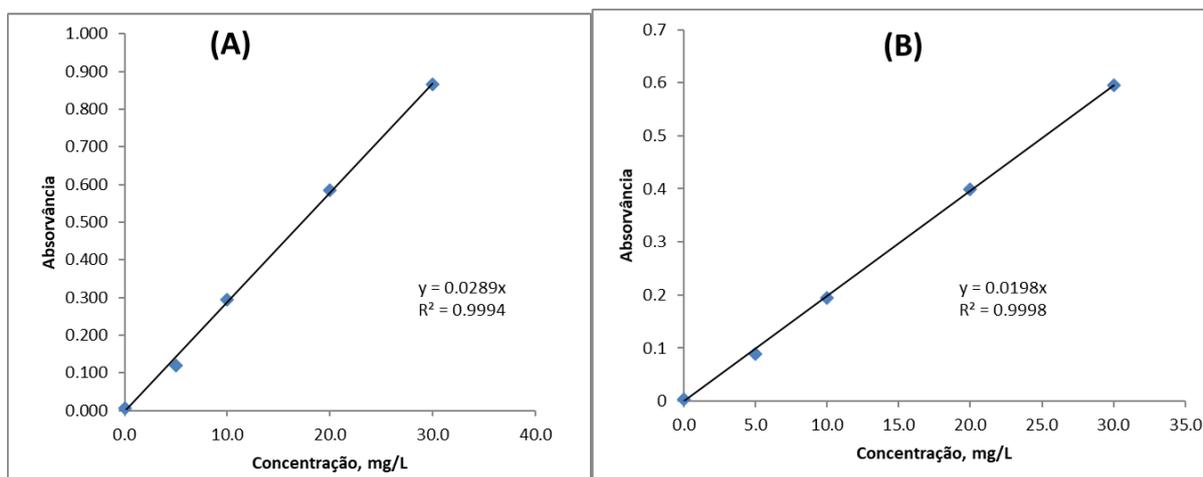


Figura 2. Curvas analíticas obtidas em alta concentração com as medidas de absorvância medidas em 420 nm (A) e 500 nm (B), assim como os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e os coeficientes da equação de ajuste linear.

#### 4.3. Limite de Quantificação Experimental

Os limites de quantificação foram determinados experimentalmente. Limites de  $0,50 \text{ mg L}^{-1} \text{ Cl}^-$  (RSD = 4%,  $n = 3$ ) foi obtido para o método turbidimétrico tanto para o comprimento de onda de 420 nm como para o de 500 nm.

#### 5. Conclusões

O método turbidimétrico é adequado para a determinação da concentração do íon cloreto em águas. A construção de curvas analíticas para calibração, tanto no comprimento de onda de 420 nm como em 500 nm,

apresentou resultados satisfatório, com ligeira vantagem para o comprimento de onda mais elevado. A faixa linear de trabalho, tanto em baixa como em alta concentração, mostrou que o método é robusto e linear numa faixa adequada. Os estudos continuam.

## 6. Agradecimentos

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.

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

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

**Gisele Petronilho Heidelmann**

Bolsista PCI, Bióloga.

**Silvia Gonçalves Egler**

Supervisora, Bióloga, M. Sc.

### **Resumo**

O uso dos Elementos Terras Raras (ETR) vem crescendo na atualidade devido à variedade de suas aplicações, particularmente, em altas tecnologias. Consequentemente, cresce a probabilidade de exposição e contaminação ambiental, tornando fundamental a avaliação ecotoxicológica dos ETR. Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo avaliar o efeito tóxico de soluções sintéticas de Lantânio (La) e Samário (Sm), individualmente e em mistura, em solo natural, sobre a sobrevivência e brotamento de dois organismos terrestres, pertencentes a dois níveis tróficos. Representando os produtores na cadeia trófica foi avaliada a espécie de alface *Lactuca sativa* e como os detritívoros, o oligoqueta *Eisenia andrei*. Samário foi mais tóxico que lantânio para *E. andrei*. A mistura de Sm e La foi similar a Sm individualmente e o efeito observado foi antagônico. Quando observada a biomassa, La foi o elemento menos tóxico. Nos ensaios com *L. sativa*, Sm foi similar a La, se mostrando mais tóxico que as misturas 1:1 e 2:1. A mistura de Sm com La na proporção de 1:2 foi mais tóxica e todas as misturas tiveram efeito sinérgico. Quando observada a biomassa, todos foram similares com exceção da mistura na proporção de 2:1. Novos ensaios ainda serão realizados para avaliar o efeito individual de La e Sm e em misturas, com os dois ETR, para as diferentes espécies estudadas.

**Palavras chave:** Ecotoxicologia, Elementos terras raras, *Eisenia andrei*, *Lactuca sativa*.

### **Abstract**

The use of Rare Earth Elements (REE) is growing today due to the variety of its applications, particularly in high technologies. Consequently, the probability of exposure and environmental contamination grows, making the ecotoxicological assessment of REE fundamental. Thus, the present work aimed to evaluate the toxic effect of synthetic solutions of Lanthanum (La) and Samarium (Sm), individually and in mixture, in natural soil, on the survival and seedling of two terrestrial organisms, belonging to two trophic levels. The plant *Lactuca sativa* was used to represent the producers of food chain and the earthworm *Eisenia andrei* represented the detritivorous. Samarium was more toxic than lanthanum to *E. andrei*. The mixture of Sm and La was similar to Sm individually and the effect observed was antagonistic. When biomass was observed, La was the least toxic element. In the tests with *L. sativa*, Sm was similar to La, proving to be more toxic than mixtures 1: 1 and 2: 1. The mixture of Sm with La in the proportion of 1: 2 was more toxic and all mixtures had a synergistic effect. When biomass was

observed, all were similar except for the mixture in the proportion of 2:1. New tests will still be carried out to evaluate the individual effect of La and Sm and in mixtures, with the two REE, for the different species studied.

**Key words:** Ecotoxicology, Rare earth elements, *Eisenia andrei*, *Lactuca sativa*.

## 1. Introdução

Os Elementos Terras Raras são um grupo de elementos químicos presentes na tabela periódica, constituído pelos lantanídeos, do lantânio (La) até o lutécio (Lu), acrescidos dos metais de transição, ítrio (Y) e escândio (Sc). Esses elementos possuem características químicas semelhantes ao cálcio e alta afinidade com grupos fosfato de macromoléculas biológicas, podendo interagir com os sistemas biológicos dependentes de cálcio resultando em toxicidade, prejudicando suas funções (BARRY; MEEHAN, 2000).

Os ETR possuem inúmeras aplicações industriais, estando presentes em produtos químicos, metalúrgicos, óticos, eletrônicos e cerâmicos, sendo matéria-prima essencial para itens tecnológicos como turbinas para energia eólica, lentes, na medicina como meio de contraste e na conservação de vacinas (ANDRADE, 2014; ROGOWSKA *et. al*, 2018).

Ainda que uma vasta variedade de minerais contenha ETR, esses podem ser de difícil extração e purificação, o que torna sua produção mais cara. Esses elementos podem ser tóxicos e poluentes, desta forma o descarte impróprio de materiais que os contém podem oferecendo riscos ao meio ambiente, como a contaminação do solo, ar e corpos hídricos, comprometendo a saúde do meio ambiente e organismos vivos (MECHI; SANCHES, 2010; SILVA, 2007).

A toxicologia é uma ciência multidisciplinar que estuda efeitos adversos de agentes químicos, como xenobióticos, drogas e fármacos, e físicos, como ruídos e temperaturas extremas, sobre organismos vivos, avaliando alterações em suas funções fisiológicas (PASSAGLI, 2018).

A Ecotoxicologia por sua vez, é um ramo da toxicologia, que estuda efeitos tóxicos, ocasionados por poluentes naturais ou sintéticos, aos componentes dos ecossistemas, vegetal, microbiano e animal, em um contexto geral (TRUHAUT, 1977).

Os ensaios de toxicidade envolvem a identificação e quantificação dos efeitos adversos da exposição ocupacional e ambiental a agentes tóxicos sobre a saúde humana e o meio ambiente. Esses estudos utilizam a resposta de bioindicadores, que podem ocupar uma posição chave no ecossistema e na cadeia alimentar, para avaliação do risco a saúde humana (EATON; GILBERT, 2008).

Os ensaios toxicológicos são uma ótima ferramenta para avaliar os efeitos tóxicos dos compostos, pois são coordenados sob um elevado grau de controle no que se refere às condições de exposição, à população exposta e à determinação dos efeitos decorrentes da exposição aguda e crônica. Esses ensaios são diferenciados por sua duração e respostas finais medidas. Os ensaios agudos são utilizados com objetivo de avaliar os efeitos de agentes tóxicos sobre bioindicadores, durante um curto período, quando comparado ao período total de vida do

organismo, estimando a dose ou concentração desse agente capaz de gerar efeitos adversos como mortalidade. Já os ensaios crônicos, possuem uma duração que abrange parte ou todo o ciclo de vida do organismo, com o objetivo de mensurar efeitos adversos, sobre as funções biológicas, como reprodução, crescimento e biomassa. (LAVANDEIRA, 2014, COSTA *et. al.*, 2008).

Visando a escassez de dados sobre o efeito tóxico desses elementos sobre a biota terrestre, é extremamente importante o desenvolvimento de pesquisas na área, almejando a preservação dos ecossistemas. Sendo assim, para esse estudo foram realizados bioensaios de toxicidade, padronizados nacional e internacionalmente, utilizando organismos terrestres bioindicadores, com objetivo de avaliar o tipo e intensidade dos efeitos causados por lantânio e samário, sobre os organismos estudados (COSTA *et. al.*, 2008).

## 2. Objetivos

O presente estudo teve como propósito avaliar o efeito tóxico de Samário (Sm) e Lantânio (La) sobre os organismos terrestres, *Eisenia andrei* (ensaios agudo e crônico) e *Lactuca sativa* (brotamento), em solo natural impregnado com soluções sintéticas dos ETR.

## 3. Material e Métodos

Nesse estudo foram utilizados dois organismos-teste, *Eisenia andrei* (Minhoca Vermelha da Califórnia), organismo detritívoro, com grande papel de manutenção do solo, promovendo sua aeração e auxiliando na decomposição da matéria orgânica e *Lactuca sativa*, espécie de hortaliça folhosa que pode ser considerada uma boa fonte de vitaminas e sais minerais, destacando-se seu elevado teor de vitamina A, além de conter vitaminas B1, B2, C, cálcio e ferro. Estes organismos são bioindicadores padronizados para análises ecotoxicológicas e utilizados em larga escala por pesquisadores da área (PEREIRA, 2018; SOUZA *et. al.*, 2014).

As soluções sintéticas de samário e lantânio foram preparadas a partir de óxidos solubilizados em ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), tendo como concentração final de solução-estoque 10 g/L. As soluções-teste foram diluídas em água deionizada e posteriormente colocadas no solo natural até 40% da Capacidade Máxima de Retenção de Água (CMRA). Os ensaios com misturas foram realizados nas proporções 1:1, 1:2 e 2:1.

O solo natural foi coletado em Seropédica (UFRRJ), na borda de um plantio de eucalipto (*Eucalyptus* sp.) coberto por forrageiras, que foram retirados e coletados os 20 cm superficiais do solo. O solo foi classificado pelo laboratório da Embrapa Solos (RJ) como Argissolo vermelho amarelo (PVA), segundo o Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (SiBCS, EMBRAPA, 2018), e com os seguintes parâmetros físico-químicos, 605,5 g/ kg de areia, 106,7 g/ kg de silte e 287,7 g/ kg de argila, 8,3 g/ kg de matéria orgânica, 5,7 de valor de pH em água. Em laboratório, as amostras foram secas à temperatura ambiente, desagregadas, peneiradas a 2 mm (para remoção de raízes e outros detritos maiores), disposta em pilhas horizontais e quarteadas em subamostras de 5 kg (EMBRAPA, 2018).

O cultivo e os ensaios com o oligoqueta *Eisenia andrei* seguiram a norma ASTM E1676 (2012). Os organismos foram cultivados, em esterco curado, trocado a cada 30 dias.

Os ensaios de *E. andrei* foram realizados utilizando organismos adultos, com clitelo bem desenvolvido e massa individual entre 300 mg e 600 mg. No dia zero (T0) anterior ao início dos ensaios as minhocas foram lavadas em água deionizada, secas e pesadas individualmente. Em seguida, foram separadas em lotes de 10 organismos de massa similar, totalizando 30 indivíduos/amostra-teste e controle, distribuídos em caixas forradas com papel umedecido com água deionizada, onde permaneceram por 24h para purgamento do conteúdo intestinal. Ainda no T0, o solo natural (SN) foi umedecido com cinco soluções-teste de acordo com a concentração e o controle com água deionizada em volume equivalente a 40% da Capacidade Máxima de Retenção de Água (CMRA) (ISO, 2005) e deixados em repouso por 24 h para que as amostras estabilizassem.

No dia 1 (T1) foram aferidos os valores de pH de todos os solos-teste e controle, em água deionizada (1:2,5) (EMBRAPA, 1997), sendo determinado que o valor do controle deve ser de  $6,0 \pm 0,5$  e das amostras  $\text{pH} \geq 5,5$ . Os lotes dos solos-teste e do controle foram divididos em três réplicas de 200 g. A distribuição dos grupos de minhocas por solo-controle e testes foi realizada de forma aleatória, por meio de sorteio. As minhocas foram depositadas sobre a superfície da amostra, o recipiente-teste fechado com filme plástico e preso com elástico e em seguida, foram feitos furos para possibilitar a troca de ar. Todo o conjunto foi pesado, visando à reposição semanal de umidade por comparação de pesos. Os recipientes foram mantidos à temperatura de  $21 \pm 2$  °C e fotoperíodo de 16h:8h claro: escuro, ao final dos ensaios as réplicas foram vertidas em bandejas e as minhocas sobreviventes contadas e pesadas, por réplica, o ensaio foi considerado válido quando a mortalidade no controle foi  $\leq 10\%$ .

Os ensaios agudos, preliminares para obtenção das concentrações-teste para o ensaio crônico, foram dispostos em béqueres de vidro de 600 mL e tiveram duração de 14 dias. Os resultados foram expressos em concentração letal mediana (CL50) na qual ocorre mortalidade em 50% dos organismos testados, calculado através do programa *Trimmed Spearman Karber*. A CL50 tem relação inversa com a toxicidade, quanto menor seu valor, maior é a toxicidade. A biomassa foi expressa em concentração de inibição (CI50), calculada através do programa *Linear Interpolation*.

O ensaio crônico com *E. andrei*, avaliou o efeito subletal na reprodução e seguiu a norma ISO 11268-2 (ISO, 2012). Os recipientes usados foram béqueres de vidro de 400 mL e semanalmente foi feita a reposição de umidade, adicionando água deionizada e alimento (10 mg de esterco curtido). Após 30 dias as oligoquetas adultas foram retiradas e os efeitos na mortalidade e na biomassa foram medidos. Ao final de 60 dias os juvenis foram contabilizados e pesados. Com os resultados obtidos foram calculadas as CL50 de mortalidade e CI50 do peso dos adultos e CE50 (concentração efetiva mediana, que reduz a produção de juvenis a 50% comparada ao produzido no solo controle) do número de juvenis sobreviventes. O ensaio é considerado válido quando a taxa de produção de juvenis é pelo menos 30 por réplica de controle, o coeficiente de variação da reprodução no controle não excede 30% e a porcentagem de mortalidade dos adultos obtida no controle seja  $\leq 10\%$ .

Os ensaios com *Lactuca sativa* que seguiram a norma ISO 17126 (2005), foram realizados em recipientes plásticos de 15 cm de diâmetro contendo 100 g de solo natural sobre o qual foram dispostas 40 sementes viáveis, que em seguida foram cobertas com 90 g de areia de cobertura (0,8 – 1,4 mm de granulometria).

Este conjunto foi umedecido com 30 mL de cinco diferentes concentrações de soluções-teste e o controle, apenas com água deionizada, e três réplicas por concentração-teste e controle. Cada réplica foi disposta em sacos plásticos repletos de ar ambiente e fechados com elástico para evitar perda de umidade. O ensaio teve duração de sete dias, em Câmara de Germinação a 21°C com fotoperíodo de 16h:8h claro: escuro, sendo que os dois primeiros dias o ensaio foi mantido no escuro. Diariamente o ar dos sacos foi trocado e as réplicas reposicionadas aleatoriamente dentro da Câmara de Germinação. Após os sete dias a parte aérea dos brotos germinados foram cortadas rentes a areia de cobertura, em seguida foram contabilizadas e pesadas (biomassa) por concentração-teste e controle. O ensaio foi considerado válido se o brotamento das sementes no controle foi  $\geq 80\%$ .

Os resultados foram expressos em concentração de efeito (CE50) na qual ocorre a inibição de 50% do brotamento das sementes testadas. A CE50 tem relação inversa com a toxicidade, quanto menor seu valor, maior é a toxicidade. Para o cálculo foi utilizado o programa *Trimmed Spearman Karber* e para o cálculo da CI50 da biomassa foi usado o programa Linear Interpolation. A diferença significativa entre os valores foi avaliada através da sobreposição ou não dos Intervalos de Confiança de 95%.

A porcentagem de inibição de germinação (%IG) foi calculada segundo a equação 1:

$$\%IG = \frac{GC-GA}{GC} \times 100 \quad (1)$$

onde:

GC - número de sementes germinadas no controle.

GA - número de sementes germinadas na amostra.

Valores de %IG menores 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).

Os resultados das misturas foram expressos em Unidade Tóxica (UT) calculada pela equação 2:

$$UT = \sum \frac{\text{concentração do elemento na CE50 da mistura}}{\text{CE50 individual do elemento}} \quad (2)$$

Se a soma das Unidades Tóxicas de cada elemento da mistura for  $>1$ , o efeito tóxico é sinérgico, caso a soma das Unidades Tóxicas de cada elemento da mistura seja  $<1$ , o efeito tóxico é antagônico e se a soma das Unidades Tóxicas de cada elemento da mistura for  $=1$ , o efeito tóxico é aditivo (PANOUILLERES et al., 2007).

#### 4. Resultados e Discussão

Baseado nos resultados do ensaio agudo de *E. andrei* (mortalidade), observamos que samário foi mais tóxico que lantânio (Tabela 1A), se opondo aos resultados de Clementino et al., (2018) que em ensaios preliminares com lantânio em solo artificial, observaram que lantânio foi mais tóxico, com CL50 igual a 1328,29 mg/kg (IC95% 1285,98 – 1372,00). Essa diferença pode estar relacionada as propriedades de diferentes solos, que exercem

grandes influências sobre a sorção e toxicidade dos elementos as minhocas, já que características físico-químicas podem influenciar diretamente no comportamento e na biodisponibilidade (SPADOTTO *et. al.*, 2004). A mistura de Sm e La apresentou efeito antagônico. Quando observada a biomassa (Tabela 1B), La foi o elemento menos tóxico para o organismo e a mistura de Sm e La apresentou efeito antagônico.

No ensaio de reprodução realizado com samário foram utilizadas as seguintes concentrações-teste – 0, 900, 1100, 1300, 1500 e 1700 mg/kg. Com os resultados obtidos não foi possível o cálculo da CE50 para a produção de juvenis nas concentrações-teste utilizadas.

Tabela 1. Resultado dos ensaios ecotoxicológicos agudos de samário e lantânio para o bioindicador *E. andrei*, nos parâmetros mortalidade (A) e biomassa (B). I.C.I = intervalo de confiança inferior, I.C.S. = intervalo de confiança superior, letras iguais = indicam diferenças não significativas entre os resultados.

	(A) Mortalidade					(B) Biomassa				
	CL50 (mg/Kg)	I. C. I. (95%)	I. C. S. (95%)	UT	Efeito	CL50 (mg/Kg)	I. C. I. (95%)	I. C. S. (95%)	UT	Efeito
Samário	1878,24 <sup>a</sup>	1824,94	1933,10			1992,48 <sup>d</sup>	1966,67	2000,00		
Lantânio	2041,01 <sup>b</sup>	2007,37	2075,20			2119,29 <sup>e</sup>	2023,89	2135,00		
Sm + La (1:1)	1789,65 <sup>c</sup>	1733,64	1847,46	0,91	Antagônico	1856,68 <sup>c, f</sup>	1592,98	1991,60	0,90	Antagônico

Nos ensaios de brotamento de sementes de alface (*L. sativa*), Sm foi similar a La individualmente (Tabela 2A), corroborando com os resultados obtidos por Roldão e Egler (2019), que encontraram toxicidade similar entre Sm e La. A mistura de Sm com La na proporção de 1:2 foi mais tóxica e todas as misturas apresentaram efeito sinérgico. Quando observada a biomassa (Tabela 2B), as misturas 1:1 e 1:2 foram similares, enquanto a mistura na proporção de 2:1 foi menos tóxica para o organismo, ao contrário do encontrado por Clementino *et. al.*, (2019), onde a proporção 1:1 foi significativamente diferente das demais.

Tabela 2. Resultado dos ensaios ecotoxicológicos de samário e lantânio para o bioindicador *Lactuca sativa*, nos parâmetros brotamento (A) e biomassa (B). I.C.I = intervalo de confiança inferior, I.C.S. = intervalo de confiança superior, letras iguais = indicam diferenças não significativas entre os resultados, NC = não calculado.

	(A) Brotamento					(B) Biomassa				
	CE50 (mg/Kg)	I. C. I. (95%)	I. C. S. (95%)	UT	Efeito	CL50 (mg/Kg)	I. C. I. (95%)	I. C. S. (95%)	UT	Efeito
Samário	253,20 <sup>e</sup>	187,59	341,75			493,86	NC	NC		
Lantânio	300,43 <sup>e</sup>	271,38	332,60			NC	NC	NC		
Sm + La (1:1)	503,10 <sup>f</sup>	470,21	538,29	1,83	Sinérgico	605,18 <sup>h</sup>	362,14	684,99		NC NC
Sm + La (1:2)	325,16 <sup>e</sup>	273,60	386,43	1,15	Sinérgico	393,98 <sup>h</sup>	269,11	632,25		NC NC
Sm + La (2:1)	541,29 <sup>f</sup>	485,06	604,04	2,03	Sinérgico	860,97 <sup>i</sup>	773,49	958,28		NC NC

## 5. Conclusões

Os produtores representados por *L. sativa* foi o organismo mais sensíveis aos ETR do que o detritívoro *E. andrei*, apresentando resultados com valores inferiores. Samário foi o elemento mais tóxico para *E. andrei*. A mistura de Sm e La em ambos os parâmetros apresentaram efeito antagônico para *E. andrei*. Nos ensaios de brotamento de *L. sativa*, Sm foi similar a La individualmente, nas misturas todas tiveram efeito sinérgico. No parâmetro biomassa, duas foram similares, enquanto a mistura na proporção de 2:1 foi menos tóxica para o organismo. Para uma melhor compreensão do efeito dos lantanídeos sobre o brotamento de *L. sativa* e a sobrevivência de *E. andrei*, organismos da base da cadeia alimentar terrestre, novos ensaios ainda serão realizados para avaliar o efeito de samário, lantânio, individualmente e em mistura sobre os bioindicadores em estudo.

## 6. Agradecimentos

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

## 7. Referências Bibliográficas

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

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***. E 1676. 2012. 32 p.

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

CLEMENTINO, F.G.O. *et. al.* Avaliação dos efeitos tóxicos em organismos terrestres expostos a soluções de dois elementos do grupo dos lantanídeos In: **XXVI Jornada de Iniciação Científica e II Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação**. CETEM, Rio de Janeiro, RJ, 2018. 3 p.

CLEMENTINO, F.G.O. *et. al.* Avaliação dos efeitos tóxicos em organismos terrestres expostos a soluções de dois elementos do grupo dos lantanídeos In: **XXVII Jornada de Iniciação Científica e II Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação**. CETEM, Rio de Janeiro, RJ, 2019. 5 p.

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

EATON, D.L.; GILBERT, S.G. Principles of toxicology. In: KLAASSEN.C.D. et al. (Eds). **Toxicology- The basic Science of poison**. 7 ed. p. 11-43. Kansas City, Kansas. Department of Pharmacology, Toxicology, and Therapeutics University of Kansas Medical Center, 2008, p.11-43.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. In: **Manual de métodos de análises de solo**. Rio de Janeiro, RJ, 1997. 212p.

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

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. p. 13.

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

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

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

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

PANOULLERES, 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.

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

ROGOWSKA, J.; OLKOWSKA, E.; RATAJCZYK, W.; WOLSKA, L. Gadolinium as a New Emerging Contaminant of Aquatic Environments. **Environmental Toxicology and Chemistry** – Polônia. v. 37, n. 6, p. 1523-1534, 2018.

ROLDÃO, T.M.; EGLER, S.G. Avaliação da toxicidade de elementos terras raras para diferentes bioindicadores. **Jornadas do programa de capacitação institucional - CETEM**. Rio de Janeiro, 2019. 8 p.

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

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; LUCHINI, L. C.; ANDRÉA, M. M. Monitoramento do risco ambiental de agrotóxicos: princípios e recomendações. **Embrapa Meio Ambiente**, Documentos No.42. Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, 2004. 29 p.

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

# Determinação de FeO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>total</sup> em amostras de minério de ferro por espectrometria de fluorescência de raios X

## Determination of FeO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>total</sup> 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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>total</sup>. Fraca correlação inversa ( $R^2 = -0,560$ ) foi encontrada entre as razões  $\text{Fek}\beta_5/\text{Fek}\beta_{1,3}$  e FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>total</sup>. 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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>total</sup> mass fractions. Weak inverse correlation ( $R^2 = -0.560$ ) was found between  $\text{Fek}\beta_5 / \text{Fek}\beta_{1,3}$  and FeO / Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>total</sup> 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.

**Keywords:** 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 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ou Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.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) (FINKELSHTEIN and CHUBAROV, 2010; CHUBAROV and FINKELSHTEIN, 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 $\beta$  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 $\beta_5$ /K $\beta_{1,3}$  são as mais adequadas para a correlação inversa da razão FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>total</sup> em amostras de rochas ígneas. Esses autores observaram uma forte correlação inversa entre as intensidades de emissão das transições K–M<sub>4</sub>,M<sub>5</sub> (linha FeK $\beta_5$ , E = 7.108 keV) / K–M<sub>2</sub>,M<sub>3</sub> (linha FeK $\beta_{1,3}$ , E = 7.058 keV) e a relação FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>total</sup>. 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. É importante ressaltar que este trabalho é o mesmo já apresentado na Jornada PCI 2019, tendo em vista a paralização dos trabalhos de laboratório no ano de 2020 causada pela pandemia do COVID-19.

## 2. Objetivos

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  $FeK\beta_5$  e  $FeK\beta_{1,3}$  para determinação concentração de FeO(II), baseada na boa correlação negativa obtida entre as relações  $FeK\beta_5/FeK\beta_{1,3}$  e  $FeO/Fe_2O_3^{total}$ .

## 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  $2\theta$  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  $FeK\beta_{1,3}$  ( $E = 7.058$  keV) característica da transição de linhas K-M<sub>2</sub>,M<sub>3</sub> e  $FeK\beta_5$  ( $E = 7.108$  keV) característica da transição K-M<sub>4</sub>,M<sub>5</sub>. A tentativa de quantificação de Fe(II) foi efetuada utilizando as relações entre as intensidades das linhas  $FeK\beta_5$ ,  $FeK\beta_{1,3}$  e as concentrações de FeO e  $Fe_2O_3^{total}$ . Os dados obtidos no espectrômetro de FRX foram fornecidos pelo equipamento em graus  $2\theta$  e convertidos para keV, unidade recomendada pela literatura para correlacionar as intensidade de emissão  $FeK\beta_5$  e  $FeK\beta_{1,3}$  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  $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$  e relação  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$ .

Amostra	$\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}$	$\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$
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 $2\theta$ para keV

A Figura 1 apresenta a correlação inversa entre os valores de  $2\theta$  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).

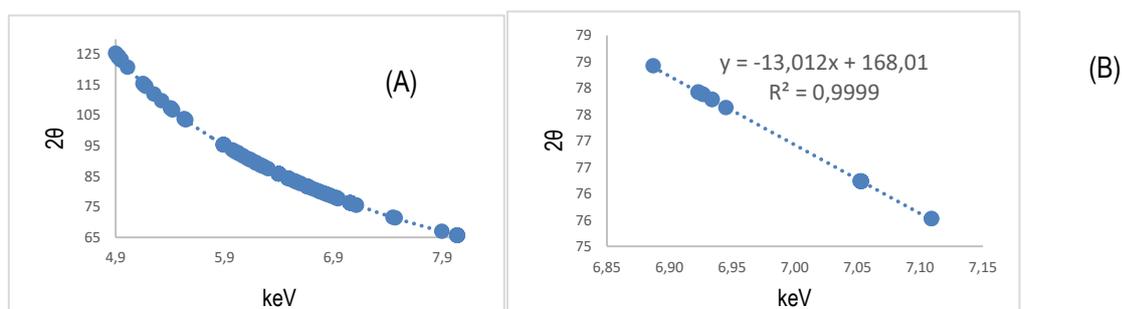


Figura 1. Correlação entre valores de  $2\theta$  e keV para toda a região coberta pelo cristal LiF 220 (A) e para a região de interesse do projeto (B).

## 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 $\text{FeO}$ 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  $\text{Fe(II)}$ , conforme observado na Figura 4. O  $R^2$  da referida curva com ajuste linear foi de 0,560.

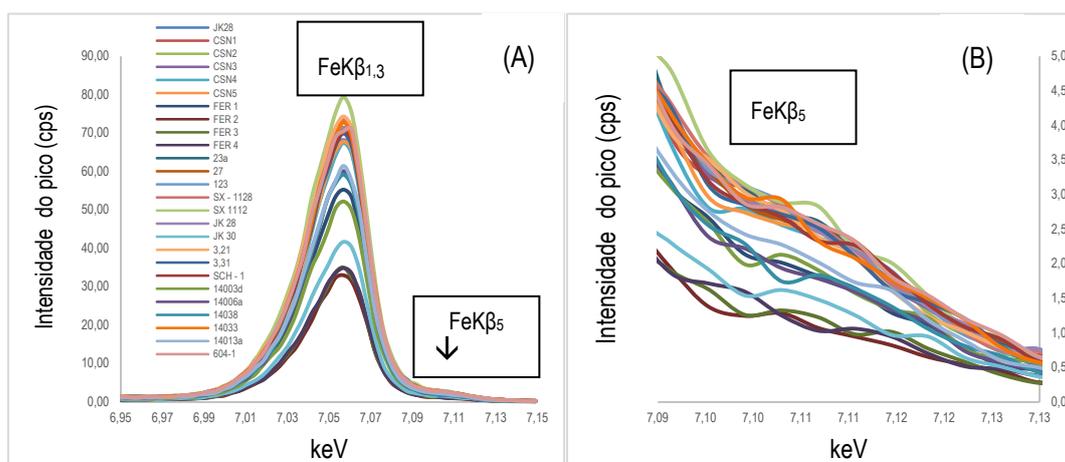


Figura 2. Picos de emissão das linhas  $\text{FeK}\beta_{1,3}$  e  $\text{FeK}\beta_5$  (A); detalhe da região da emissão  $\text{K}\beta_5$  (B).

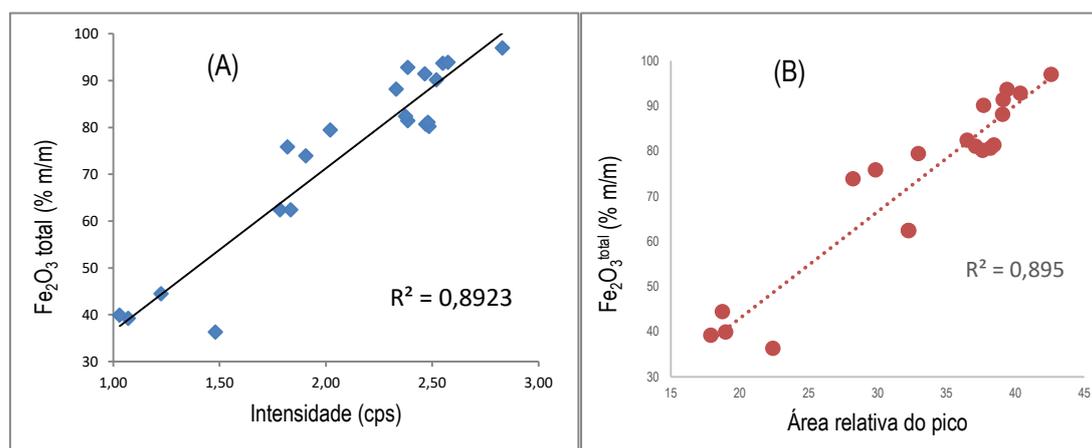


Figura 3. Correlações entre frações mássicas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$  (%) e intensidade (A) e área do pico de emissão  $\text{FeK}\beta_{1,3}$  (B).

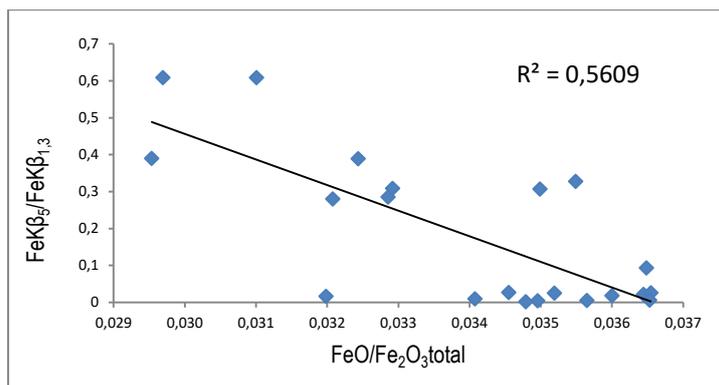


Figura 4. Correlação entre  $\text{FeK}\beta_5/\text{FeK}\beta_{1,3}$  e  $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$  das amostras estudadas.

Forte correlação ( $R^2 = -0,9721$ ) entre as intensidades de emissão estudadas ( $\text{FeK}\beta_{1,3}$  e  $\text{FeK}\beta_5$ ) e as frações mássicas de FeO e  $\text{FeK}\beta_{1,3}$  foi obtida para as amostras contendo frações mássicas de FeO inferiores à 20% (Figura 5A). A Figura 5B mostra a correlação entre FeO e  $\text{FeK}\beta_{1,3}$  quando todas as amostras são consideradas. Nesse caso, o ajuste linear da curva de correlação apresentou fraca correlação linear, com  $R^2$  de -0,1401.

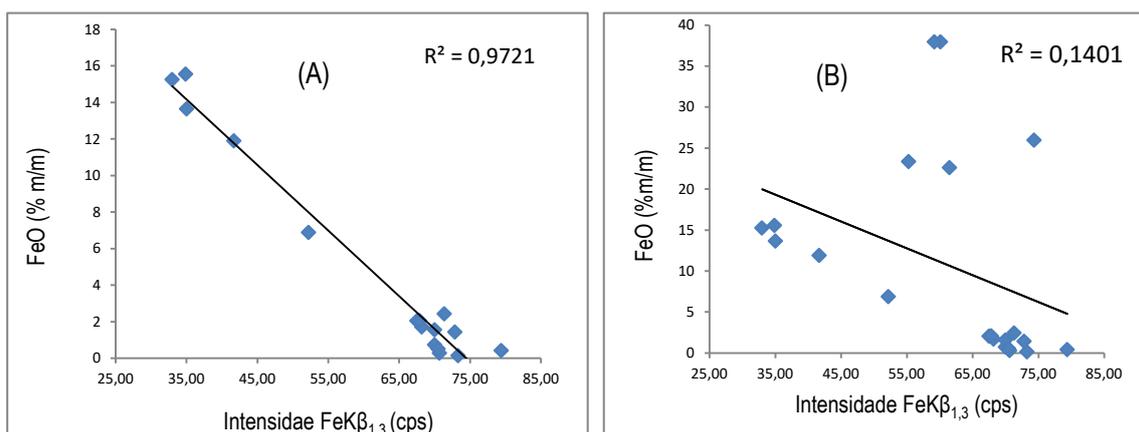


Figura 5. Correlação entre fração mássica de FeO (%) e intensidade da emissão  $\text{FeK}\beta_{1,3}$ : (A) amostras com frações mássicas menores que 20%; (B) todas as amostras estudadas.

## 5. Conclusões

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  $0,01\ 2\theta$  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. Agradecimentos

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  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  and  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  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  $FeO/Fe_2O_3^{Total}$  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  $FeO/Fe_2O_3^{tot}$  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.

# **Estudos de tecnologias hidrometalúrgicas para minérios de terras-raras: remoção de carbonatos por lixiviação ácida seletiva**

## **Study of hydrometallurgical technology of a rare-earth ore: removal of carbonates by selective acid leaching**

**João Victor de Moraes Silva**

Bolsista PCI, Técnico em Química

**Marisa Nascimento**

Supervisora, Engenheira Química, D. Sc.

### **Resumo**

A operação de flotação é utilizada, por exemplo, em concentrados minerais para a remoção de carbonatos, onde estes são considerados ganga do processo. Porém, esta técnica pode ser prejudicada devido ao empobrecimento das fases minerais de interesse e ao aumento do teor dos carbonatos. Dessa forma, é interessante que alternativas sejam propostas, e a lixiviação ácida seletiva pode ser um método promissor. A lixiviação ácida em amostras minerais contendo carbonatos pode ser eficaz na remoção dos mesmos, ao mesmo tempo em que não remove fases minerais de interesse. Neste trabalho, tem-se como objetivo estudar a possibilidade de remoção de carbonatos na forma de calcita, siderita e dolomita, sem que se extraia pirocloro e apatita. Para isso, o trabalho foi dividido em três fases. Na primeira foram estudados os parâmetros tempo, temperatura reacional, razão líquido-sólido e concentração de ácido (HCl), e foi verificado que apenas os dois últimos parâmetros foram influentes nos percentuais de extração dos ensaios. Então, na segunda etapa do estudo foi proposto um planejamento estatístico do tipo “cubo+estrela com ponto central”, de modo que as variáveis foram razão líquido-sólido e concentração de HCl. Nesta etapa foi possível determinar, através de estudos estatísticos, um possível ponto de otimização que maximizasse a extração de carbonatos e minimizasse a remoção de pirocloro e apatita. Logo, na última etapa, foi realizado o ensaio para testar a condição proposta. Analisando os resultados foi possível concluir que a condição de otimização sugerida pelo trabalho estatístico foi atingida, onde se obteve alta extração da calcita presente na amostra e baixa extração de pirocloro ou apatita. Um possível trabalho futuro pode ser o estudo de recuperação do ácido utilizado na lixiviação.

**Palavras-chave:** lixiviação, ácido, carbonatos.

### **Abstract**

Flotation is used, for instance, in mineral concentrates for the removal of carbonates, where they are considered gangue in the process. However, this technique may be impaired due to impoverishment of the mineral phases of interest and to the improvement of the content of carbonates. So alternatives must be proposed, and the acid leaching may be a promising method. This kind of leaching can be efficient in the removal of carbonates, at the same time that it do not removes minerals of interest. In this work, the objective is to study the possibility of removal of carbonates in the form of calcite, siderite, and dolomite, without the extraction of pyrochlor or apatite.

For this, the work was divided in three phases. First, time, reational temperature, liquid-solid ratio and acid concentration (HCl) were studied. It was checked that the two last parameters were important in the extraction percentage. So, in the second phase, it was proposed a statistical planning, so that the parameters studied were liquid-solid ratio and acid concentratio. Here it was possible determine the existance of an optimization condition which increases the carbonates extraction and decreases the pyrochlor or apatite removal. In the last phase was performed the test of the condition proposed. The results showed that this condition was reached. A possible future work may be the study of acid recovery.

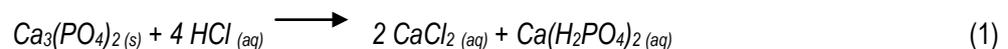
**Key words:** leaching, acid, carbonates.

## 1. Introdução

A flotação é uma operação amplamente utilizada no tratamento mineral para a remoção de fases minerais contendo carbonatos como a calcita, dolomita e siderita em concentrados minerais contendo nióbio e fósforo. No entanto, a efetividade desta operação pode ser prejudicada à medida que os minérios passam a ter teores mais pobres das fases minerais de interesse, e teores maiores de fases minerais contendo carbonatos. A alteração destes teores dessa forma pode gerar aumento dos custos de produção e redução da qualidade dos produtos (ABOUZEID, 2008; ZHANG et al., 2009).

Neste cenário, rotas hidrometalúrgicas como a lixiviação seletiva podem se mostrar uma alternativa interessante para a remoção dos carbonatos no processamento mineral (ABOUZEID, 2008; PTÁČEK, 2016). O ácido clorídrico em concentrações diluídas pode atuar como agente lixivante e remover em grande escala os carbonatos de amostras minerais (HAMADI et al., 2012). No caso da calcita, por exemplo, ocorreria a solubilização do cálcio e um desprendimento de CO<sub>2</sub> do meio. (ZAFAR et al., 2006)

É importante que outras fases minerais também sejam monitoradas, pois se fases minerais como apatita também forem lixiviadas, a lixiviação não será seletiva. Esta reação é indesejada porque gera uma fonte a mais de consumo de HCl, ocasionando maiores custos:



Dessa forma, é interessante que parâmetros como a concentração de HCl e a razão líquido/sólido (L/S) sejam controlados, de modo a garantir eficiência da reação.

## 2. Objetivos

Testar diferentes parâmetros de ensaio de lixiviação clorídrica para uma amostra com altos teores de carbonatos, de forma a determinar uma condição ótima de trabalho que possibilite extrair o máximo possível de tais substâncias para o licor de lixiviação, sem que haja a extração simultânea de pirocloro e apatita na etapa estudada.

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. Ensaios Iniciais de Lixiviação Clorídrica

A amostra cedida foi previamente homogeneizada e seca em estufa (marca Odontobras) por 24 horas a uma temperatura de 105°C e, então, foi armazenada em dessecador. O planejamento experimental realizado foi guiado respeitando-se as informações contidas na tabela 1, onde foram tidas como variáveis a temperatura reacional (T), o tempo (t), a razão líquido-sólido (L/S), e a concentração do agente lixiviante HCl. A massa de sólido foi pesada em balança de prato aberto (marca BEL) em um reator de borossilicato. Ao reator com o sólido foi adicionada a massa de água destilada correspondente à razão L/S do ensaio. O volume de ácido foi adicionado cuidadosamente com auxílio de uma bureta com torneira dosadora. O volume de agente lixiviante (HCl), água, e massa de sólido (amostra) foram calculados para cada ensaio de modo a respeitar um volume final de reação de 800 mL. No início da adição de agente lixiviante o tempo foi cronometrado até o final do ensaio. A temperatura reacional foi medida com auxílio de termopar e controlada por uma placa de aquecimento (marca IKA), que também foi responsável pela agitação constante de 300 RPM em todos os ensaios.

O pH ao longo da reação também foi monitorado com auxílio de pHmetro (marca Analion). Após o fim de cada experimento, a suspensão contida no reator foi imediatamente filtrada com auxílio de papel de filtro quantitativo, funil de büchner e kitasato, de modo a se obter um sólido no papel de filtro e um licor de lixiviação no kitasato. O licor obtido foi armazenado, e o sólido contido no papel de filtro foi lavado com 200 mL de água destilada, obtendo-se uma solução de lavagem no kitasato, que foi também armazenado. O resíduo final no filtro foi seco por 24 horas em estufa a 105°C. Após isso, os licores foram enviados para análise quantitativa por ICP-OES. Os resíduos e a amostra-mãe foram enviados para análise semi-quantitativa por FRX.

Tabela 1. Condições reacionais dos testes de lixiviação clorídrica.

Ensaio	T (°C)	t (min)	L/S (vol/massa)	Conc. de HCl (%m/m)
HCl-1	25	30	10/1	5
HCl-2	30	30	10/1	5
HCl-3	35	30	10/1	5
HCl-4	40	30	10/1	5
HCl-5	25	20	10/1	5
HCl-6	25	10	10/1	5
HCl-7	25	40	10/1	5
HCl-8	25	5	10/1	5
HCl-9	25	30	2/1	5
HCl-10	25	30	4/1	5
HCl-11	25	30	6/1	5
HCl-12	25	30	15/1	5
HCl-13	25	30	10/1	0,5
HCl-14	25	30	10/1	1
HCl-15	25	30	10/1	3
HCl-16	25	30	10/1	7

### 3.2. Ensaios de detalhamento de lixiviação clorídrica

Após os ensaios supracitados, foram realizados ensaios de detalhamento da rota, utilizando um planejamento estatístico do tipo “cubo+estrela com ponto central”. Tal planejamento é demonstrado na tabela 2.

Tabela 2. Condições reacionais dos testes de detalhamento de lixiviação clorídrica.

Teste	L/S	Conc. de HCl (%m/m)
RHCI-1	4.00	1.00
RHCI-2	4.00	5.00
RHCI-3	8.00	1.00
RHCI-4	8.00	5.00
RHCI-5	3.17	3.00
RHCI-6	8.83	3.00
RHCI-7	6.00	0.17
RHCI-8	6.00	5.83
RHCI-9 (C)	6.00	3.00
RHCI-10 (C)	6.00	3.00

Nestes ensaios, foram tidas como variáveis apenas a razão líquido-sólido (L/S) e concentração do agente lixiviante. O tempo e temperatura foram mantidos constantes nos valores de 10 minutos e 25°C. A agitação também foi mantida em 300 RPM. O procedimento realizado em cada ensaio foi análogo ao dos ensaios iniciais, utilizando-se os mesmos equipamentos necessários.

### 3.3. Ensaios de otimização da rota

Nesta etapa foi realizado um ensaio a fim de verificar um possível ponto ótimo da rota, onde as condições foram determinadas na lista a seguir:

- Temperatura reacional: 25°C;
- Tempo: 10 minutos;
- Razão L/S: 5,07/1;
- Concentração de HCl: 3,93%.

Os procedimentos realizados na lixiviação também foram análogos aos anteriores. Durante as etapas dos procedimentos foram realizadas réplicas dos ensaios.

## 4. Resultados e Discussões

A análise por FRX da amostra-mãe utilizada nos experimentos de lixiviação produziu o seguinte resultado:

Tabela 3. Resultados de FRX da amostra original (% m/m).

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1,85	16,62	3,38	22,25	3,82	5,98	10,76	3,04

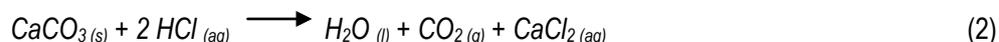
Neste trabalho, sabe-se que os carbonatos presentes na amostra são, em sua maioria, de Ca, Fe e Mg. A maior parte destes carbonatos estão na forma de calcita. Os percentuais de extração serão indicados por CaO para acompanhamento da fase calcita, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a fase siderita, e MgO para a fase dolomita. Vale ressaltar que outras fases minerais também podem conter os elementos Ca, Fe e Mg. Deve-se considerar também que Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram utilizados para monitorar a solubilização de apatita e pirocloro. Um alto percentual de extração dessas espécies é indesejado, pois há interesse em extrai-los somente em fases posteriores do processo.

Os resultados obtidos por ICP-OES se mostraram similares aos obtidos por FRX. Dessa forma, os resultados de FRX serão utilizados para a demonstração do percentual de extração nas etapas dos experimentos.

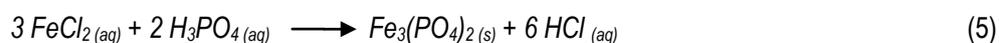
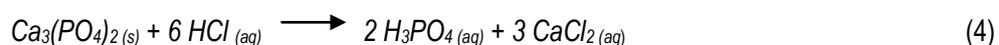
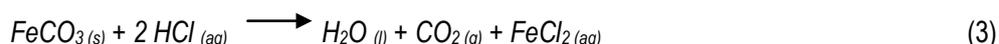
#### 4.1. Percentual de Extração nos Ensaio Iniciais de Lixiviação Clorídrica

Nesta etapa, foram obtidos percentuais de extração que variaram nas seguintes faixas: CaO 18% – 93%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2% – 35%, MgO 1% – 67%, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 7% - 32% e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0% – 98%. Tais variações podem mostrar a possibilidade da existência de parâmetros que viabilizem alta extração de carbonatos e baixa solubilização de pirocloro e apatita. Os resultados das réplicas realizadas confirmam os resultados obtidos.

Durante a realização dos testes, foi observada a formação intensa de espuma durante a adição de HCl. Isso se deve ao desprendimento de CO<sub>2</sub> do meio reacional. À exemplo do carbonato de cálcio, é possível pensar que a seguinte reação explica tal desprendimento:



Ao final de cada filtração, os licores se apresentaram totalmente transparentes, com coloração que variava do incolor ao amarelo-esverdeado. No entanto, após aproximadamente 2h de repouso houve a formação de precipitados, que variavam do branco ao marrom. Tais precipitados foram enviados à análise por ICP-OES, e foi verificado que os precipitados são formados basicamente por fosfatos de Fe, Ca e Mg. Para o caso do ferro, por exemplo, uma reação possível para explicar sua precipitação pós filtração seria uma reação lenta entre o fosfato solubilizado proveniente da apatita e o ferro solubilizado proveniente da siderita. Vale ressaltar que seria natural pensar na reação (4) deslocada no sentido inverso, devido à natureza de ácido forte do HCl. No entanto, nas condições pós-teste, há uma concentração grande de fosfatos no meio, e os precipitados são observados nos testes em que os valores finais de pH foram maiores, onde a concentração de HCl final seria menor. Nesse sentido, é possível pensar que existe a possibilidade para a reação (5) ocorrer em certa escala no sentido indicado.



As variáveis temperatura reacional e tempo foram pouco influentes na solubilização dos elementos de interesse (Ca, Fe, Mg, Nb, P). Por isso, nas etapas posteriores optou-se por realizar o detalhamento da rota utilizando as variáveis que se mostraram mais influentes: razão líquido/sólido (L/S) e concentração de HCl.

#### 4.2. Percentual de Extração nos Ensaio de Detalhamento de Lixiviação Clorídrica

Nestes ensaios, foram obtidos percentuais de extração que variaram da seguinte forma: CaO 2% – 86%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0% – 27%, MgO 1% – 53%, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0% - 18% e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0% – 50%.

A análise estatística realizada pelo grupo de trabalho no software *Statistica* gerou as seguintes conclusões: a concentração de ácido tem o efeito mais importante para a redução dos teores de CaO no produto sólido final, dentro dos limites testados; o aumento da razão L/S afeta a redução de CaO na amostra; a interação entre as variáveis L/S e concentração de ácido se mostrou significativa.

Tal análise estatística gerou modelos matemáticos que estimam o percentual de CaO no resíduo sólido pós-lixiviação ( $R^2 = 0,997$ ) e o percentual de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> extraído para o licor ( $R^2 = 0,945$ ), segundo as variáveis L/S e %HCl (concentração de HCl utilizada na lixiviação). Ambos os modelos foram calculados para um nível de 95% de confiança. Segundo o modelo, o percentual de extração otimizado de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> seria de 6,35% (podendo estar entre 0 e 14% com 95% de confiança). Para CaO, o percentual de extração seria de 57,44% (podendo estar entre 52,22 e 62,28% com 95% de confiança) nas mesmas condições.

#### 4.3. Percentuais de Extração dos Ensaio de Otimização da Rota

Tabela 6. Percentuais de extração médios para os ensaios de otimização.

	% de extração médio							
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
OTHCl 1 (obtido por FRX)	0,00	17,20656	13,44462	49,03506	13,02278	0,00	0,00	19,22163
OTHCl 1 (obtido por ICP)	0,00060	0,00019	0,00108	61,44546	0,00006	13,95633	5,97846	0,00046

Ao observar os resultados acima, pode-se verificar que para os elementos SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> percebe-se uma certa discrepância entre os resultados de FRX e ICP, onde os resultados de FRX indicam certa extração destes elementos para o licor, enquanto os resultados de ICP indicam uma extração muito próxima de 0. Esta discrepância pode ser explicada se estes elementos estiverem presentes no precipitado do licor, que foi observada ao decorrer de 1 dia após a filtração. No caso do CaO, os resultados de ICP e FRX mostram extrações dentro da faixa esperada pelo modelo estatístico e muito próxima à ela, respectivamente. Para Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o resultado de extração por FRX também se encontra muito próximo ao esperado pelo modelo.

## 5. Conclusões

Através deste estudo, pode-se pensar que a rota hidrometalúrgica de lixiviação clorídrica pode se mostrar promissora, de forma que foi possível obter condições de alta remoção de carbonatos da amostra, sem remover as fases minerais de interesse (pirocloro e apatita) da amostra. As análises estatísticas e o teste final de otimização sugeriram as condições de razão líquido sólido 5,07/1 e concentração de HCl de 3,93% para uma lixiviação seletiva. Tais condições foram verificadas com sucesso na última etapa estudada. Nesta etapa, grande parte da calcita foi removida, como sugeriu a alta extração de cálcio em relação à do nióbio. Para posteriores trabalhos, é importante estudar a recuperação eficiente do ácido utilizado na lixiviação, de modo a diminuir os custos do processo. Também seria interessante analisar a composição química dos precipitados do licor, para confirmar a presença de nióbio nos mesmos.

## 6. Agradecimentos

Agradeço à minha supervisora Marisa Nascimento, a todos os colaboradores do CETEM, à família e ao CNPq pela bolsa concedida.

## 7. Referências Bibliográficas

- ABOUZEID, A.Z.M. **Physical and thermal treatment of phosphate ores – An overview**. Int. J. Miner. Process. 85, 2008, p.59-84.
- ZHANG, F., ZHANG, W., MA, W. **The Chemical Fertilizer Industry in China**. International Fertilizer Industry Association, Paris, 2009.
- HAMADI, A.S., REMEDHAN, S.T., ALI, H.A. **Phosphate rock treatment with hydrochloric acid for increasing P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content**. Eng. Tech J. 30, 2012, p.67-76.
- ZAFAR, Z.I., ANWAR, M.M., PRITCHARD, D.W. **Selective leaching of calcareous phosphate rock in formic acid: Optimisation of operating conditions**. Miner. Eng. 19, 2006, p.1459-1461.

# **Modelagem molecular como ferramenta na elucidação de fenômenos de superfície na flotação de quartzo**

## **Molecular Modeling as a tool for the elucidation of surface phenomena in quartz flotation**

**Lucas Andrade Silva**  
Bolsista PCI, Eng. Químico.

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

### **Resumo**

Aminas são os principais coletores utilizados na flotação de silicatos, garantindo caráter hidrofóbico a estes. Tendo o ferro como uma das maiores commodities minerais brasileiras e de grande importância mundial, se fazem necessários estudos relacionados a maior seletividade e eficiência dos coletores conhecidos, além de casos de uso combinado de reagentes coletores. Neste trabalho avaliou-se a interação de uma éter monoamina com uma éter diamina utilizando DFT-D. Os cálculos mostraram que a tendência geral é que as combinações das diferentes aminas, nas variadas formas de protonação, são em geral mais favoráveis. Os valores de energia livre de interação indicam que os complexos M(0)-D(+) (-8.29 kcal/mol), D(0)-D(+) (-7.74 kcal/mol) e M(+)-D(0) (-8.66 kcal/mol) são os mais termodinamicamente favorecidos e portanto, vão de encontro aos resultados experimentais conhecidos e explicam a natureza do favorecimento, que está na reorganização dos coletores de forma a minimizar vizinhos éter-éter e maximizar vizinhos éter-amina ou amina-amina, especialmente quando o grupo amino está protonado.

**Palavras chave:** Modelagem Molecular; Teoria do Funcional de Densidade (DFT); aminas; flotação; sinergia.

### **Abstract**

Amines are the main collectors used in silicate flotation, guaranteeing hydrophobic character to them. With iron as one of the largest Brazilian mineral commodities and of great importance worldwide, studies related to greater selectivity and efficiency of known collectors are necessary, in addition to combined use of collecting reagents. In this work, the interaction of an ether monoamine with an ether diamine was evaluated using DFT-D. Calculations have shown that the general trend is that the combinations of the different amines, in the various forms of protonation, are in general more favorable. Interaction free energy values indicate that the complexes M(0)-D(+) (-8.29 kcal/mol), D(0)-D(+) (-7.74 kcal/mol) and M(+)-D(0) (-8.66 kcal/mol) are the most thermodynamically favored and therefore confirms the known experimental results and explain the nature of the favorability, which is in the reorganization of the collectors in order to minimize ether-ether neighbors and maximize ether-amine or amine- amine neighbors, especially when the amino group is protonated.

**Key words:** Molecular Modeling; Density Functional Theory (DFT); amines; flotation; synergy.

## 1. Introdução

O minério de ferro é uma *commodity* de extrema importância nacional e mundial. Ele é encontrado naturalmente junto a silicatos como quartzo e caulinita, o que demanda sua separação por flotação, operação baseada na diferença de hidrofobicidade. A escolha do sistema de reagentes é crucial na eficiência da flotação. Reagentes coletores adequados garantem caráter hidrofóbico a certas superfícies minerais no processo de separação e, no caso da flotação reversa de minério de ferro, os coletores catiônicos atuam sobre os silicatos (ganga). As aminas são os principais coletores de silicatos utilizados em diferentes variações de estrutura química. Há ainda os casos de uso combinado de reagentes coletores a fim de buscar maior eficiência de separação e seletividade (LIU et al., 2020).

Neste trabalho avaliou-se a interação de uma éter monoamina com uma éter diamina. Doravante, a éter monoamina será denominada M(0) para a espécie neutra e M(+) para a espécie catiônica; seguindo a mesma convenção, a éter diamina será denominada D(0) para a espécie neutra e D(+) para a espécie catiônica.

Baseado em resultados de flotação experimentais desenvolvidos no CETEM pelos grupos do Laboratório de Interações Superficiais Nanométricas (LS-NANO) e do Laboratório de Química de Superfície (LQS) que mostram que o uso combinado dos dois tipos de amina gera melhores resultados na eficiência e seletividade da flotação reversa de minério de ferro, a hipótese investigada aqui é que a flotação de quartzo é favorecida pelo uso combinado das duas aminas devido a interações mais favoráveis entre essas espécies em nível molecular, já que sua natureza química e resultados experimentais mostram que o mecanismo de interação de cada uma individualmente com o quartzo é similar, baseado principalmente na eletrostática.

Nas últimas décadas, muitos trabalhos no campo da química de flotação têm usado modelagem molecular para explorar a natureza físico-química de sistemas em escala atômica (LEAL FILHO et al., 2000; LIU et al., 2015; RATH et al., 2014; YANG et al., 2018). A Teoria do Funcional de Densidade (DFT), é a técnica de química quântica computacional mais popular das últimas décadas devido a sua excelente relação entre custo computacional e precisão (BECKE, 2014; MARDIROSSIAN; HEAD-GORDON, 2017). Essas abordagens permitem, entre outras coisas, o estudo de geometrias moleculares, energias de interação e distribuição de carga. Assim, elas são muito adequadas para problemas comuns relacionados a reagentes no processamento mineral, como o abordado neste estudo.

## 2. Objetivos

Objetivo geral: Avaliar as interações entre éter monoamina e éter diamina usando modelagem molecular.

Objetivos específicos:

- Decompor as componentes da energia livre de interação entre os pares de aminas, identificando as principais forças motrizes do processo de interação;
- Avaliar a distribuição de cargas nas espécies através de mapas de potencial eletrostático (MEP) gerados a partir da densidade eletrônica resultante dos cálculos DFT.

### 3. Metodologia

#### 3.1. Cálculos de química de solução

Primeiramente, cálculos de química de solução foram realizados usando o aplicativo web *Chemicalize* disponível gratuitamente (CHEMAXON, 2020) para a estimativa dos valores de pKa das aminas e distribuição de microespécies de acordo com o pH. Esta informação é importante para a escolha adequada de modelos moleculares nos estados de protonação corretos de acordo com o pH 10,5 da prática experimental e industrial.

#### 3.2. Modelagem Molecular e Cálculos DFT

O desenho de estruturas e as otimizações de mecânica molecular iniciais foram realizadas usando o *software Avogadro* (HANWELL et al., 2012) e o campo de força **MMFF94s** (HALGREN, 1999). Posteriormente, cálculos DFT foram realizados usando o pacote de química quântica **GAMESS** (SCHMIDT et al., 1993). As otimizações de geometria, análises eletrônicas, energéticas e de carga foram feitas aplicando a abordagem **B3LYP-D3(BJ)** com a base **6-311++G(d,p)** em conjunto com o solvente implícito **C-PCM** (*conductor-like polarizable continuum model*) para contabilizar o efeito do meio aquoso.

Energias de interação,  $\Delta E_{int}$ , foram calculadas da seguinte forma pela Equação 1:

$$\Delta E_{int} = E_{complexo} - (E_a + E_b) \quad (1)$$

onde  $E_i$  é a energia da espécie  $i$ ;  $a$  e  $b$  denotam uma das possíveis espécies  $M(0)$ ,  $M(+)$ ,  $D(0)$  e  $D(+)$ ; e "complexo" denota um dos possíveis complexos moleculares ou ionomoleculares que surgem da combinação par a par das quatro espécies acima mencionadas. Tal cálculo de interação foi feito para a energia interna ( $U$ ), energia livre ( $F$ ) e a componente de interações dispersivas de van der Waals ( $E_{disp}$ ). Fez-se também o mesmo cálculo para a energia de interação entre as moléculas e o solvente, energia livre de solvatação ( $E_{solv}$ ) e suas componentes. Para  $\Delta F$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta E_{disp}$ , quanto menor o valor absoluto, mais favorável ou estável é a interação (mais negativo, melhor); já para  $\Delta E_{solv}$  e suas componentes, quanto menor o valor absoluto, melhor a interação com o meio, ou seja, mais desfavorável para a interação entre as moléculas. Do ponto de vista dos complexos, a análise é feita de forma inversa quando olhamos a interação com o solvente, valores absolutos maiores, indicam melhor interação das moléculas no complexo. As componentes energéticas de  $\Delta E_{solv}$  se relacionam da seguinte forma: Eletrostática se relaciona com as cargas da molécula em relação ao dielétrico do meio; Cavidade se relaciona ao volume molecular e como isso afeta o solvente; Dispersiva e repulsiva se relacionam com a área superficial molecular exposta ao solvente e suas interações de van der Waals e repulsão nuclear. A Equação 2 é a expressão que computa  $\Delta F$  enquanto a Equação 3 expressa  $\Delta E_{solv}$ :

$$\Delta F = \Delta U + \Delta E_{solv} \quad (2)$$

$$\Delta E_{solv} = \Delta E_{eletrostática} + \Delta E_{cavidade} + \Delta E_{dispersão} + \Delta E_{repulsão} \quad (3)$$

Outras análises visuais e geração dos MEPs foram feitas com **wxMacMolPlt** (BODE; GORDON, 1998).

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Cálculos de Química de Solução

Os cálculos mostraram que ambas as aminas estão presentes na forma de uma mistura de espécies catiônicas e neutras em pH 10,5. A monoamina mostrou pKa 10,14 enquanto a diamina mostrou pKa1 8,10 e pKa2 10,35. A principal espécie catiônica da diamina é aquela em que o grupo amino secundário se encontra protonado.

### 4.2. Cálculos DFT

Os cálculos DFT revelaram que as interações M-M são as menos favorecidas e que as interações D-D e M-D são mais energeticamente favorecidas. Além disso, em geral, as interações envolvendo pelo menos um grupo protonado são as mais fortes. A Figura 1 mostra os valores das energias de interação. Os valores de energia livre de interação ( $\Delta F$ ) indicam que os complexos M(0)-D(+) (-8.29 kcal/mol), D(0)-D(+) (-7.74 kcal/mol) e M(+)-D(0) (-8.66 kcal/mol) são os mais termodinamicamente favorecidos.

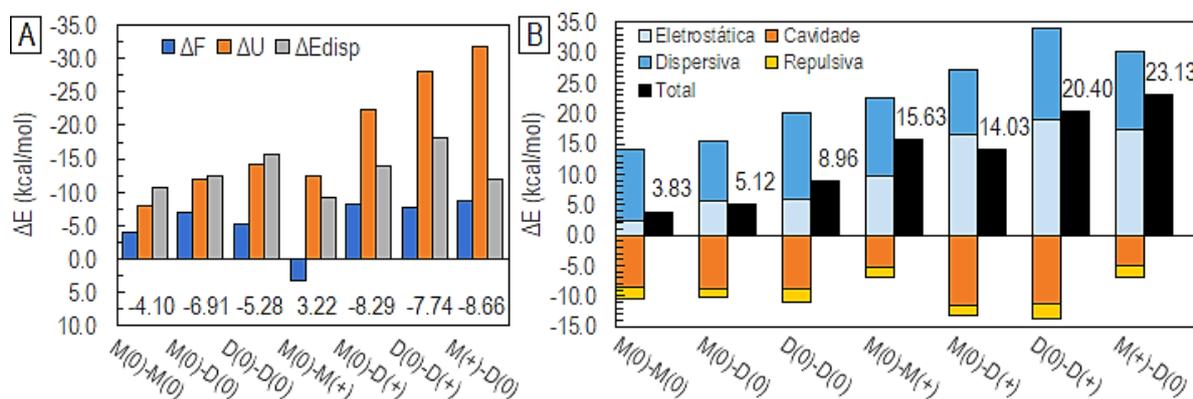


Figura 1. (A) Energias de interação ( $\Delta F$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta E_{disp}$ ) entre coletores. Os valores dentro do gráfico se referem a  $\Delta F$ . (B) Energia de interação com o solvente ( $\Delta E_{solv}$ ) total e suas componentes. Os valores dentro do gráfico se referem a  $\Delta E_{solv}$  total.

Os MEPs na Figura 2 mostram as regiões de maior e menor carga parcial (eletronegatividade). Cumpre observar que nos complexos, há uma óbvia evidência visual da repulsão entre éter-éter, aparecendo na forma de uma espécie de cavidade ou descontinuidade na superfície de contato entre as moléculas. Ao observar as geometrias, podemos ver que o local de interesse é o átomo número 5 contando a partir do nitrogênio da cabeça (**NcccO-R** e **NcccN-R**). Ao considerar os coletores adsorvidos, formando uma monocamada, hemimicela, ou mesmo ilhas, para monoaminas temos uma predominância de vizinhos éter-éter, enquanto para diaminas temos não apenas éter-éter, mas também vizinhos amina-amina e para a combinação dos dois, temos vizinhos éter-amina. Os dois últimos casos são altamente propensos a formar ligações de hidrogênio, enquanto o primeiro caso configura interação repulsiva. Tomando por base o código de cores, interações de regiões azuis (negativas) com vermelhas (positivas) são favorecidas eletrostaticamente, enquanto as regiões verdes também se atraem, mas por forças dispersivas fracas. A Tabela 1 analisa qualitativamente a interação entre os grupos funcionais presentes nos coletores.

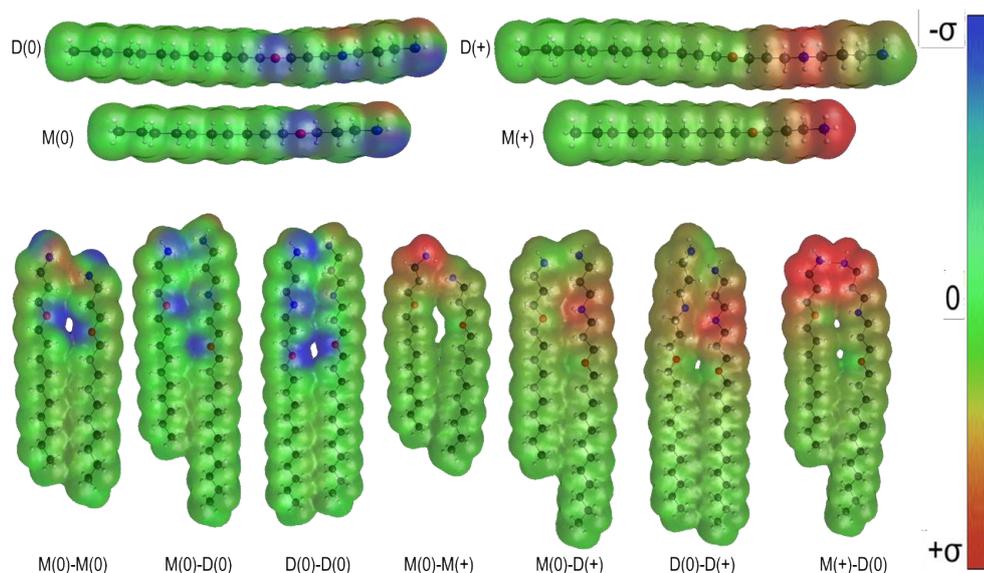


Figura 2. Mapas de Potencial Eletrostático dos coletores em forma neutra, catiônica e os referentes complexos. Escala de cores relativa para melhor visualização.

Tabela 1. Análise qualitativa das interações entre os diferentes grupos funcionais presentes nos coletores.

Grupo 1	Grupo 2	Tipo de interação	Natureza principal da interação
Amônio	Amônio	muito repulsiva	repulsão eletrostática
Éter	Éter	repulsiva	repulsão por cargas parciais negativas
Alcano	Alcano	atrativa fraca	interações dispersivas
Éter	Alcano	atrativa fraca	interações dispersivas
Amina	Alcano	atrativa fraca	interações dispersivas
Amônio	Alcano	atrativa fraca	interações dispersivas
Amina	Amina	atrativa	ligação de hidrogênio
Amina	Éter	atrativa	ligação de hidrogênio
Amônio	Amina	muito atrativa	eletrostática e ligação de hidrogênio
Amônio	Éter	muito atrativa	eletrostática e ligação de hidrogênio

## 5. Conclusão

Cálculos DTF revelaram que a melhor performance na flotação de quartzo a partir do uso combinado de éter monoamina e éter diamina pode ser explicada pelo favorecimento energético ao se considerar as interações par a par dos coletores em forma neutra e protonada. Tanto  $\Delta F$  quanto  $\Delta U$  apresentaram a mesma tendência geral, em que as interações nos complexos com grupos protonados foram mais fortes do que nos complexos neutros. Os valores de energia livre de interação indicam que os complexos M(0)-D(+) (-8.29 kcal/mol), D(0)-D(+) (-7.74 kcal/mol) e M(+)-D(0) (-8.66 kcal/mol) são os mais termodinamicamente favorecidos e portanto, vão de encontro aos resultados experimentais conhecidos e explicam a natureza do favorecimento, que está na reorganização dos coletores de forma a minimizar vizinhos éter-éter e maximizar vizinhos éter-amina ou amina-amina, especialmente quando o grupo amino está protonado.

## 6. Agradecimentos

Ao MCTI/CNPQ pela concessão da bolsa de pesquisa, aos colegas do LABMOL, aos grupos do LS-NANO e do LQS e ao CETEM por toda a infraestrutura para o desenvolvimento desta pesquisa.

## 7. Referências Bibliográficas

BECKE, A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. **The Journal of Chemical Physics**, v. 140, n. 18, p. 18A301, 2014.

BODE, B. M.; GORDON, M. S. Macmolplt: a graphical user interface for GAMESS. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 16, n. 3, p. 133-138, 1998.

CHEMAXON. Chemicalize. Disponível em: <<https://chemicalize.com/>>.

HALGREN, T. A. MMFF VI. MMFF94s option for energy minimization studies. **Journal of Computational Chemistry**, v. 20, n. 7, p. 720-729, 1999.

HANWELL, M. D.; CURTIS, D. E.; LONIE, D. C.; et al. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal of Cheminformatics**, v. 4, n. 1, p. 17, 2012.

LEAL FILHO, L. S.; SEIDL, P. R.; CORREIA, J. C. G.; CERQUEIRA, L. C. K. Molecular modelling of reagents for flotation processes. **Minerals Engineering**, v. 13, n. 14-15, p. 1495–1503, 2000.

LIU, A.; FAN, J. C.; FAN, M. Q. Quantum chemical calculations and molecular dynamics simulations of amine collector adsorption on quartz (0 0 1) surface in the aqueous solution. **International Journal of Mineral Processing**, v. 134, p. 1-10, 2015.

LIU, A.; FAN, P. P.; QIAO, X. X.; et al. Synergistic effect of mixed DDA/surfactants collectors on flotation of quartz. **Minerals Engineering**, v. 159, n. August, p. 106605, 2020.

MARDIROSSIAN, N.; HEAD-GORDON, M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: An overview and extensive assessment of 200 density functionals. **Molecular Physics**, v. 115, n. 19, p. 2315-2372, 2017.

RATH, S. S.; SAHOO, H.; DAS, B.; MISHRA, B. K. Density functional calculations of amines on the (1 0 1) face of quartz. **Minerals Engineering**, v. 69, p. 57-64, 2014.

SCHMIDT, M. W.; BALDRIDGE, K. K.; BOATZ, J. A.; et al. General atomic and molecular electronic structure system. **Journal of Computational Chemistry**, v. 14, n. 11, p. 1347-1363, 1993.

YANG, X.; HUANG, Y.; LIU, G.; et al. A DFT prediction on the chemical reactivity of novel azoethione derivatives as chelating agents: Implications for copper minerals flotation and copper corrosion inhibition. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 93, p. 109-123, 2018.

# **Avaliação da digestão ácida de minério de ferro em forno de micro-ondas para a especiação de ferro: trabalhos executados em 2020**

**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, Mestre em Química

## **Resumo**

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) em 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**

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 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 dicromatometria em dois materiais de referência certificados (MRCs). 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 Mineraias

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 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), e as fases magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ ) e goethita ( $\text{FeOOH}$ ) 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 sulfossilicílico 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 (SAIKKONEM & 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).

## 5. Procedimento Analítico

Neste trabalho, não foi possível utilizar o forno micro-ondas para digestão das amostras, pois o mesmo estava em manutenção. Em seu lugar, foi utilizado o método tradicional de digestão em chapa de aquecimento. Neste procedimento, a amostra geológica é decomposta com ácido fluorídrico e ácido sulfúrico e o ferro(II) é determinado por titulação com solução padrão de dicromato de potássio, usando difenilamina sulfonato de bário como indicador de acordo com o seguinte procedimento: 500 mg da amostra foram pesados em um cadinho de platina, seguido da adição de 10 mL de ácido sulfúrico (1:2). Após 3 minutos de repouso, foram adicionados 5 mL de ácido fluorídrico concentrado. Em seguida, o cadinho foi coberto com tampa de platina e aquecido em chapa, sem ferver, durante 7 minutos. Em paralelo, foi preparado em um bécher de 400 mL, 200 mL de solução saturada de ácido bórico e 1,5 mL do indicador (difenilamina sulfonato de bário), ao qual foram adicionados 5 mL da solução de fortificação (solução de sulfato ferroso amoniacal). Após agitação vigorosa, o cadinho foi retirado da chapa de aquecimento e imergido na solução de ácido bórico. O cadinho foi retirado do bécher e lavado com água deionizada. Finalmente, a solução foi imediatamente titulada com a solução padrão de dicromato de potássio 0,0278N, até o aparecimento de coloração púrpura, estável durante cerca de 30 segundos.

## 6. Trabalhos Executados em 2020

Neste trabalho, foram utilizados dois MRCs para a validação do método proposto de titulação do Fe (II) por dicromatometria; arg 007 e arg 008. Enquanto a argila 007 tem 0,08% m/m de FeO, a argila 008 tem 0,052% m/m de FeO. Após dissolução das amostras de argila com uma mistura de ácido fluorídrico e sulfúrico, o Fe(II) em solução foi titulado com solução padrão de dicromato de potássio, usando difenilamina sulfonato de bário como indicador. A todas as amostras foram adicionados 5 mL de uma solução contendo 142,4 mg L<sup>-1</sup> de Fe(II), método da adição padrão, para assegurar a leitura do ponto final da titulação nos casos em que a concentração de Fe(II) na amostra fosse muito baixa. Os resultados são apresentados na Tabela 1. Observa-se uma excelente recuperação de Fe(II) na argila 008 e total ausência de recuperação na argila 007. Este resultado provavelmente

está associado com a ausência de compostos oxidantes na arg 008 e a presença de oxidantes na arg 007. Tais compostos oxidantes, após a dissolução da amostra, seriam responsáveis pela imediata oxidação do Fe (II) para Fe (III), resultando em valores subestimados ou até mesmo em concentrações iguais a zero. Tais diferenças, poderiam ser parte da explicação da excelente recuperação de Fe(II) na amostra de argila 008 e a total ausência de recuperação de Fe(II) na argila 007. Para confirmar esta hipótese, análises de DRX e MEV deverão ser realizadas para identificação destes compostos.

Tabela 1. Resultados da quantificação da fração mássica de Fe(II) em amostras de argila por dicromatometria.

Argila	Massa de amostra, g	Volume de titulante, mL	%FeO	Média %	Rec %
Arg 007	0.5000	0.500	-0.014		
Arg 007	0.5001	0.500	-0.014		
Arg 007	0.5000	0.550	0.006		
Arg 007	0.5000	0.550	0.006		
Arg 007	0.5001	0.525	-0.004		
Arg 008	0.5000	0.675	0.056	0.054	103.8
Arg 008	0.5001	0.675	0.056		
Arg 008	0.5000	0.675	0.056		
Arg 008	0.5000	0.675	0.056		
Arg 008	0.4999	0.650	0.046		
Branco	0.0000	0.550	0.000		

## 7. Conclusões

Neste trabalho, foi possível concluir que a presença de compostos oxidantes nas amostras contendo Fe (II) pode ser um fator interferente na titulação deste analito, tendo em vista a oxidação do Fe (II) para Fe (III). O trabalho continuará para identificação e mitigação desta interferência.

## 8. Agradecimentos

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.

## 9. 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/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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-phenatroline 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 ( $Fe^{2+}/\Sigma Fe$ ) 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., EPPELBAUM, 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.

STUCKI, The quantitative assay of minerals for  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  using 1,10-phenanthroline: II. A photochemical method. **Soil Science Society of America Journal**, v. 45, p.638-641, 1981.

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.

# **Caracterização tecnológica da obra “Colheita da Cana-de-Açúcar” de Cândido Portinari**

## **Technological characterization of the “Colheita da Cana-de-Açúcar” by Cândido Portinari**

**Michelle Teixeira Costa C. dos Santos**  
Bolsista PCI, Técnica em Química.

**Roberto Carlos da Conceição Ribeiro**  
Supervisor, Engenheiro Químico, D.Sc.

### **Resumo**

Cândido Portinari foi um pintor brasileiro cujas obras alcançaram reconhecimento internacional e tem diversas obras expostas no Palácio Gustavo Capanema na cidade do Rio de Janeiro. No gabinete do ministro encontram-se 12 afrescos que representam os ciclos econômicos, dentre eles o “Ciclo da Cana-de-Açúcar”. Tendo em vista a necessidade de conservação da obra o presente trabalho visa a caracterização do afresco por meio das técnicas de colorimetria e fluorescência de raios-X, além de realização do mapeamento de danos da obra. Os resultados colorimétricos indicaram que a maior parte dos tons dos pigmentos utilizados por Portinari são escuros e a correta coloração variou do branco ao laranja. Em termos de análise química a maior parte dos pigmentos utilizados são aluminossilicatos. Quando a coloração marrom/laranja foi utilizada foi encontrado ferro e ainda baixo teor de titânio. Por fim o elemento chumbo não aparece em grandes concentrações. O estudo possibilita a restauração correta seguindo esses parâmetros de forma fidedigna ao que o pintor utilizou.

**Palavras-Chave:** Portinari, Pintura mural, Conservação, Preservação.

### **Abstract**

Cândido Portinari was a Brazilian painter whose works achieved international recognition and has several works exhibited at the Gustavo Capanema Palace in the city of Rio de Janeiro. In the minister's office there are 12 frescoes representing the economic cycles, among them the “Sugarcane Cycle”. In view of the need to preserve the work, the present work aims to characterize the fresco using the techniques of colorimetry and X-ray fluorescence, in addition to conducting damage mapping of the work. The colorimetric results indicated that most of the pepper tones used by Portinari are dark and the correct color varied from white to orange. In terms of chemical analysis, most of the pigments used are aluminosilicates. When the brown / orange color was used, iron and still low titanium content were found. Finally, the lead element does not appear in large concentrations. The study allows the correct restoration following these parameters in a way that is reliable to what the painter used.

**Key words:** Portinari, Mural painting, Conservation, Preservation.

## 1. Introdução

### 1.1. Palácios Gustavo Capanema (PGC)

O Palácio Gustavo Capanema fica localizado no Centro, Rio de Janeiro e foi construído para ser a sede do Ministério da Educação e Saúde durante o Governo de Getúlio Vargas, tendo sido inaugurado em 1943 [<http://portal.iphan.gov.br/> /2020]. Três anos após sua inauguração foi elevado à categoria de Patrimônio Histórico e Artístico Nacional. Sua construção teve grande importância por ser uma edificação moderna, possuindo obras de arte de importantes artistas brasileiros e europeus, implementando uma nova linguagem artística modernista. Entre estes jovens artistas convidados para decorarem o edifício, destacava-se Candido Portinari, promissor pintor que havia ganhado o Prêmio de Viagem à Europa (1929/30) e já havia exposto em relevantes Museus como o MoMa (NY,USA) [<http://mapadecultura.rj.gov.br/2020> ]

### 1.2. Candido Portinari

Candido Portinari foi um pintor brasileiro, um dos principais nomes do modernismo cujas obras alcançaram reconhecimento internacional. Suas pinturas costumam trazer temas que retratam as condições em que vivia o povo brasileiro na primeira metade do século XX [Frazão,2020]. A Figura 1 apresenta os doze painéis de afrescos que ornamentam as paredes do Salão de Conferências do Palácio. Cada painel mede 2,80 m x 2,00 m e representa a classe trabalhadora brasileira em cada ciclo econômico, sendo eles intitulados: Pau-brasil, Colheita da Cana-de-açúcar, Gado, Garimpo, Colheita do Fumo, Colheita do Algodão, Colheita da Erva-mate, Colheita do Café, Colheita do Cacau, Fabricação de Ferro e Extração da Borracha. Estes painéis foram as primeiras obras elaboradas para a edificação. O artista realizou vários estudos à lápis e em pastel seco, que depois foram transpostos para papel de seda e decalcados sobre a argamassa fresca. Técnica também utilizada para criar os outros painéis murais no mesmo edifício, as suas primeiras obras de grandes dimensões. [Frazão,2020]



Figura 1, Apresenta o conjunto de dozes painéis de afresco expostos no Palácio.

## 2. Objetivo

Realizar a caracterização tecnológica da obra “Colheita da Cana-de-açúcar” por meio de ensaios não destrutivos de colorimetria e fluorescência de raios-X permitindo a realização de intervenções de restauro de forma segura.

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. Mapeamento dos pontos analisados

A Figura 2 apresenta o painel “Colheita da Cana-de-açúcar” e os 46 pontos onde se realizaram as medições com equipamentos portáteis de colorimetria e fluorescência de raios-x.



Figura 2. Painel “Colheita da Cana-de-açúcar” com indicação dos locais das medições.

#### 3.2. Mapeamento de Danos da obra “Cana- de Açúcar”

Um Mapa de Danos resulta em um importante documento ilustrado na medida em que pode agrupar grande número de informações relativas a quantidade, qualidade e intensidade das avarias dos materiais e estruturas. Portanto, mapas de danos são instrumentos eficazes de auxílio tanto para o planejamento das diretrizes projetuais de restauro/conservação (limpeza, consolidação ou mesmo de substituição controlada de materiais ou de partes extremamente degradadas) e também instruir ações de monitoramento preventivo para garantir a boa conservação dos artefatos no tempo. Dessa forma, baseado no glossário ICOMOS realizou-se o mapeamento de danos da obra.

#### 3.3. 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’. Os resultados de coloração devem ser interpretados variação de cor do verde (-a) ao vermelho (+a), o eixo b indica a variação de cor do azul (-b) ao amarelo (+b), e o eixo ‘L’ indica a variação do branco (100) ao preto (0) (Figura 3).

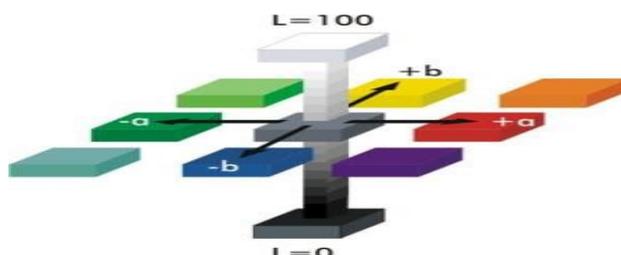


Figura 3. Distribuição espacial de cores (a, b e L) na análise colorimétrica.

### **3.4. Caracterização Química**

A determinação da composição química por fluorescência de raios-X dos locais das medições do painel em estudo foi realizada usando o equipamento portátil FRX S1 Turbo SD, da Bruker, capaz de identificar elementos químicos presentes na base dos painéis de afresco, assim como dos elementos químicos dos pigmentos. O software utilizado permite obter uma semi quantificação dos elementos presentes, útil quer para a identificação dos materiais usados na pintura, quer para a caracterização de eventuais produtos de alteração.

## **4. Resultados e Discussões**

### **4.1. Análise Colorimétrica**

A avaliação colorimétrica fornece parâmetros técnicos e científicos das cores reais de cada trecho analisado na obra estudada, ou seja, o ensaio fornece embasamento científico para que os restauradores possam reproduzir do pigmento no tom correto e tecnologicamente testado para ser repostado em uma obra de restauração. A Tabela 1 apresenta a distribuição espacial de cores segundo os padrões CIELAB de cada um dos pontos avaliados, onde se pode ter certeza das características colorimétricas nos eixos a e b, bem como da luminosidade (L). Os valores de L inferiores a 50 indicam o tom escuro, que se verifica em boa parte da obra, observando-se apenas poucos pontos com valores em torno de 60, indicando pontos mais claros dos pigmentos utilizados nessas áreas. Os padrões 'a' e 'b' são responsáveis pela determinação das cores. De uma maneira geral, as cores predominantes são preto e marrom com áreas laranja, verdes e azuis claras. Porém, como a luminosidade já indicou valores em sua maioria abaixo de 50, essas cores são geralmente escuras. Tais resultados permitem aos restauradores a geração de pigmentos com as colorações exatamente iguais as desenvolvidas pelo pintor, sem que haja erros durante o processo de restauração.

### **4.2. Fluorescência de raios-X (FRX)**

A Tabela 2 apresenta o resultado dos principais elementos encontrados e que estão relacionados com a composição dos pigmentos utilizados em cada área cromática do painel. De uma maneira geral, há uma presença marcante de alguns elementos que são os de maior proporção em quase todos os pontos de leitura na obra, que são o silício, variando de 20% a 60% e o alumínio, variando de 16% a 35%, em diferentes trechos, relacionados com a carga mineral presente nos pigmentos, tratando-se um aluminossilicato. Outro elemento que aparece com grande significância é o ferro, que em alguns pontos ultrapassa 40%, também associado ao aluminossilicato empregado na obra e no tom desejado pelo autor nesses pontos. O magnésio aparece em muitos pontos em alta concentração, em alguns casos ultrapassando 50%, indicando não se tratar de um aluminossilicato e sim de um filossilicato de magnésio hidratado (talco), que tem a propriedade de melhorar a resistência e dar estabilidade, melhorar a aderência em substratos mais lisos, além de atuar diretamente na consistência da pintura e na redução da formação de fissuras. Não se observaram altas concentrações de chumbo.

Tabela 1. Medidas de colorimetria do painel “Colheita da Cana-de-açúcar”.

Amostras	Cor	Parâmetros CIELAB			Amostras	Cor	Parâmetros CIELAB		
		L*	a*	b*			L*	a*	b*
1		64	1,4	6,3	24		68,8	0,5	5,9
2		68,8	0,5	5,9	25		43,9	-2,3	5,8
3		43,9	-2,3	5,8	26		46,4	3,5	8,5
4		46,4	3,5	8,5	27		34,5	2,6	6,5
5		34,5	2,6	6,5	28		51,3	-13,5	41,9
6		51,3	-13,5	41,9	29		49,9	3,5	17,3
7		49,9	3,5	17,3	30		38,2	1,8	3,2
8		38,2	1,8	3,2	31		70,6	0,9	6,8
9		70,6	0,9	6,8	32		39,2	-0,3	2,4
10		39,2	-0,3	2,4	33		45,5	9,6	20
11		45,5	9,6	20	34		70,3	-1,2	20,9
12		70,3	-1,2	20,9	35		35,4	-6,3	16,2
13		35,4	-6,3	16,2	36		38,2	16,9	13,1
14		38,2	16,9	13,1	37		35,7	0,4	3,9
15		35,7	0,4	3,9	38		62,1	0,2	4,9
16		62,1	0,2	4,9	39		38,2	16,2	12,7
17		38,2	16,2	12,7	40		57,6	-1,7	3,4
18		57,6	-1,7	3,4	41		49	7,8	15,9
19		49	7,8	15,9	42		60,6	8,9	28,2
20		60,6	8,9	28,2	43		38,4	14,9	11,9
21		38,4	14,9	11,9	44		47,7	4,6	10,7
22		47,7	4,6	10,7	45		38,1	2,3	5,2
23		38,1	2,3	5,2	46		68,5	1	7,4

Tabela 2. composição química (%) do painel “Colheita da Cana-de-açúcar”.

AMOSTRAS	Si	Ti	Cr	Fe	Mg	Mn	Al	Co	Zn	Zr	AMOSTRAS	Si	Ti	Cr	Fe	Mg	Mn	Al	Co	
1	62	1		7			29	1	0,2		24									
2	44	0	0	1,6	28		26	0		0	25	50			2	25				0
3	49	1	34	12		1,5		1		1	26	61		0	2,2	36				
4	41	0	0	8	49			1	0,1	0	27	51	0	0	1,1	22				
5	37	1	6	46		3,1		6	0,3		28	47	1	0	12	18		20		1
6	94			4,9						1	29	29	1	14	3	0,7	33	20		0
7	44	1	1	22				2	0,2		30	29	1		35	21	0			4
8	49	1		41		3	2	5	0,4	1	31	59	1	5	7,8		0,1	26		1
9	37	0		1,1	36		25		0,1		32	26	0	1	18	32	2,2	19		2
10	50	0		2,5	47			0	0,2		33		1	3						
11	43	0	0	16	39	0,4		2	0,1		34	42	0	0	3,7	52				1
12	45	1	0	1,8	41			0	0,1		35	38	0	2	6	29	0,4	25		1
13	27	0	0	19	31	1,8	19	2	0,1		36									
14	24	1	0	53			16	6	0,2		37	40			6,4	24	0,1	28		1
15	42	0	0	2,3	0,3	55		0	0,1	0	38	47	0	0	2,2		50	0,5		
16	45	1		3,2	26		25	0			39									
17	27	1	0	40				4	0,1	0	40	31		0	24	15	2,2	21		3
18	34	0	0	1	38		26	0	0,1		41	36	1	9	25		2,5	23		3
19											42	31	0	1	13	31	0,8	22		1
20	62	1	0	11			22	1	0,2		43	48	1	18	3,2	3,2	1,6	24		
21	4	0	0	44	37			5	0,1		44	47	0		1,8	50				
22	49	0		4,9		0,2	20	0	0,1		45	64	0		3,6			31		
23	31			21	20	2,2	20	3	0,2	0	46	31	0	2		28	0,1	35		2

## 5. Conclusão

A análise de FRX indica os principais elementos presentes em cada setor do afresco, indicando a presença de aluminossilicatos e flossilicatos na obra, além de elementos em maior proporção relacionados com as cores obtidas. A análise Colorimétrica é importante para definir os padrões tecnológicos colorimétricos corretos e fugir do empirismo de restauradores que utilizam a cor de forma errônea. O mapeamento colorimétrico realizado permite a confecção de pigmentos para restauração nas condições exatamente iguais às do afresco. Além disso, pode-se associar os resultados de muitos metais encontrados, como Cromo, e o tom verde observado no ensaio colorimétrico. Há uma relação direta dos resultados do FRX e da Colorimetria.

A obra “Colheita da Cana-de-açúcar” de Cândido Portinari apresenta diferentes pontos colorimétricos com tons escuros e sem brilho com cores predominantes: preto / marrom e alguns trechos laranja e azul claro, como indicado pelo sistema CIELAB. Essas cores estão relacionadas com os pigmentos minerais utilizados na obra, possivelmente aluminossilicatos ricos em ferro, visto que os teores de silício, alumínio e ferro são predominantes em boa parte da obra. Em alguns pontos observam-se altos teores de Magnésio, indicando a possibilidade de utilização de talco que é responsável em dar maior estabilidade à pintura. Há pontos específicos com altos teores de cobalto ou cromo, devido à necessidade por parte do autor da utilização das cores rosa e verde respectivamente, pois esses elementos apresentam esse tipo de coloração. No que tange a utilização de chumbo, nessa obra, apenas em alguns pontos observou-se esse elemento, sendo o maior teor de 8%.

## 6. Agradecimentos

Ao CETEM pela infraestrutura, ao CNPq pelo apoio financeiro. Ao IPHAN, à Concrejato, à Fiscal do Iphan Claudia Nunes e um agradecimento especial aos amigos Marcell Nascimento, Rosana Coppedê, Carlos Alberto, Caroline Martins e Lucas Rabello.

## 7. Referências Bibliográficas

Palácio da Cultura – Antiga sede do Ministério de Educação e Saúde (RJ). Disponível em: <<http://portal.iphan.gov.br/pagina/detalhes/825/>>. Acesso em: 05 outubro. 2020.

Palácio Gustavo Capanema. Rio de Janeiro, Disponível em: <<http://mapadecultura.rj.gov.br/manchete/palacio-gustavo-capanema/>>. Acesso em: 05 outubro. 2020.

FRAZÃO, DILVA. Biografia de Candido Portinari. eBiografia, 2020. Disponível em: <[https://www.ebiografia.com/candido\\_portinari/](https://www.ebiografia.com/candido_portinari/)> Acesso em: 07 outubro.

# **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<sup>a</sup>.

### **Resumo**

Este estudo caracterizou 20 amostras de subprodutos gerados por diferentes mineradoras frente às especificações e requisitos mínimos estabelecidos na Instrução Normativa nº 5 do MAPA para remineralizadores de solo. Em relação à especificação quanto a natureza física, 05 amostras obtiveram a maior parte do percentual em massa de suas partículas entre farelo e filler; 08 amostras apresentaram percentuais que variam entre 21 a 100% da massa das partículas como filler; 06 amostras como pó, e somente 01 amostra foi enquadrada como 100% farelado. Considerando os critérios de soma de bases (CaO, MgO, K<sub>2</sub>O) e teor de óxido de potássio (K<sub>2</sub>O), 10 amostras encontraram-se dentro das especificações estabelecidas. Com relação ao critério de teor de quartzo (SiO<sub>2</sub>), foi possível identificar que 11 amostras se encontraram dentro da especificação. Para o critério teores de elementos potencialmente tóxicos, a grande parte, 17 amostras, não apresentaram concentrações acima do estabelecido, somente 03 amostras apresentaram valores acima do estabelecido.

**Palavras chave:** Caracterização, resíduos, remineralizadores, rochagem.

### **Abstract**

This study characterized 20 samples of by-products generated by different mining companies in view of the specifications and minimum requirements established in Normative Instruction nº 5 of MAPA for soil remineralizers. Regarding the specification as to the physical nature, 05 samples obtained most of the percentage by mass of their particles between bran and filler; 08 samples presented percentages that vary between 21 to 100% of the mass of the particles as filler; 06 samples as powder, and only 01 sample was classified as 100% bran. Considering the criteria of sum of bases (CaO, MgO, K<sub>2</sub>O) and potassium oxide content (K<sub>2</sub>O), 10 samples were within the established specifications. Regarding the quartz content criterion (SiO<sub>2</sub>), it was possible to identify that 11 samples met the specification. For the criterion contents of potentially toxic elements, the great part, 17 samples, did not present concentrations above the established, only 03 samples presented values above the established.

**Key words:** Characterization, waste, remineralizers, rock.

## 1. Introdução

O Brasil é um dos maiores produtores de alimentos, biocombustíveis e fibras do mundo, porém, ao mesmo tempo, é altamente dependente da importação de matérias-primas para a formulação de fertilizantes, o que acarreta inúmeras consequências, tais como custos de produção elevados e perda de competitividade, além de vulnerabilidade diante de outros países. Além desses aspectos de conjuntura macroeconômica, outros também devem ser considerados, em especial o fato de que essas matérias-primas são finitas, não renováveis e escassas. Aliado a isso, nas condições brasileiras (agricultura tropical e subtropical) o emprego de fontes de alta solubilidade em geral resulta em baixa eficiência de uso, ainda que um conjunto de práticas agrícolas estejam sendo adotadas de forma integrada em larga escala (sistema plantio direto, plantas de cobertura, fertilizantes de liberação lenta, plantas eficientes no uso dos nutrientes, agricultura de precisão – uso racional de fontes solúveis, irrigação, entre outras) (BAMBERG et al., 2017).

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, K<sub>2</sub>O) deve ser igual ou superior a 9% (p/p); (iii) teor de óxido de potássio (K<sub>2</sub>O) igual ou superior a 1% (p/p); (iv) teor de quartzo (SiO<sub>2</sub>) livre inferior 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. Objetivos

O presente estudo tem por objetivo geral a caracterização tecnológica de 20 resíduos provenientes de 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. Materiais e Métodos**

#### **3.1. Obtenção dos Resíduos**

As amostras com cerca de 50 kg foram obtidas de mineradoras distintas localizadas na região Centro-Oeste. Inicialmente os 50 kg de cada amostra foram submetidos à secagem durante 24 h a 60° C, posteriormente, foi efetuada a homogeneização em pilha piramidal e longitudinal, na qual foram fracionadas em sub- amostras com cerca de 5 kg, utilizando uma delas, para procedimento de separação por tamanho 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 separação por tamanho foi realizada por peneiramento a seco através de uma série de peneiras padrão no aparelho Ro-tap.

#### **3.2. 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 ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  -  $\text{LiBO}_2$ ) da *Maxxifluxi*.

#### **3.3. 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.

#### **3.4. 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 ( $\text{HCl}$  e  $\text{HNO}_3$ ) 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 ( $\text{HCl}$  e  $\text{HNO}_3$ ) 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. Análise Granulométrica**

De acordo com a Instrução Normativa nº 5 de 2016 os remineralizadores devem seguir uma especificação de natureza física, ou seja, deve ser realizada uma separação por tamanho (farelo, pó ou filler) levando em consideração os percentuais de partículas passantes (p/p) em 06 frações granulométricas, +4,8 mm; -4,8 +2,8

mm; -2,8 +2,0 mm; -2,0 +0,84 mm; -0,84 +0,3 mm; e -0,30 mm. Por se tratar de subprodutos, a distribuição granulométrica das amostras mostra-se bem distintas em relação as suas massas acumuladas nas diferentes frações utilizadas. A Tabela 1 mostra de uma maneira aproximada os percentuais em massa das partículas de cada amostra que se enquadram na especificação de natureza física estabelecida pela Instrução Normativa nº 5 do MAPA.

Tabela 1. Percentuais em massa e especificação de natureza física das partículas de cada amostra.

Amostra	Especificação de Natureza Física			Amostra	Especificação de Natureza Física		
	Farelo	Pó	Filler		Farelo	Pó	Filler
1	47%		40%	11			100%
2			45%	12	100%		
3			89%	13		97%	
4	53%		30%	14	48%		26%
5		99%		15		100%	
6	63%		27%	16			41%
7		98%		17			100%
8			94%	18			21%
9			57%	19		99%	
10	64%		27%	20		98%	

Através da Tabela 1 pode-se observar que as amostras 01, 04, 06, 10 e 14 encontram-se com a maior parte do percentual em massa de suas partículas entre farelo (47 a 64%) e filler (26 a 40%). Já as amostras 02, 03, 08, 09, 11, 16, 17 e 18 apresentam percentuais que variam entre 21 a 100% da massa das partículas como filler. As amostras 05, 07, 13, 15, 19 e 20 enquadram-se como pó, apresentando percentuais em massa entre 97 a 100%. Somente a amostra 12 enquadrou-se com 100% de sua massa na especificação farelo.

#### 4.2. Fluorescência de Raios X

De acordo com a Instrução Normativa nº 5 de 2016 os remineralizadores devem apresentar em relação à soma de bases (CaO+MgO+K<sub>2</sub>O), um teor igual ou superior a 9% (p/p), além de um teor de óxido de potássio (K<sub>2</sub>O) igual ou superior a 1% (p/p). Na Tabela 2 são apresentados os valores percentuais obtidos das especificações soma de bases e teor de K<sub>2</sub>O para as diferentes amostras dos subprodutos.

Pode-se observar que as amostras 02, 03, 05, 06, 07, 08, 12, 13, 14 e 15 encontram-se dentro das especificações estabelecidas. Outras amostras como 01, 04, 17, 19 e 20 apesar de não apresentarem os valores de soma de bases  $\geq 9\%$ , encontram-se com seus teores de K<sub>2</sub>O  $\geq 1\%$ . Estas amostras, podem proporcionar, uma certa disponibilidade de K<sup>+</sup> trocáveis aos solos.

Já as amostras 09, 10 e 16 apresentam-se com comportamento inverso, os valores de soma de bases estão  $\geq 9\%$ , mas os teores de K<sub>2</sub>O estão  $< 1\%$ . Neste caso, estas amostras apresentam teores de CaO e MgO mais significativos, podendo assim, quando adicionadas ao solo, proporcionar um efeito tampão, neutralizando a acidez e ainda repor nutrientes vegetais ao mesmo tempo.

Tabela 2. Percentuais da soma de bases (CaO+MgO+K<sub>2</sub>O) e de teor de K<sub>2</sub>O nas amostras.

Teor (%)	Amostra									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Soma de Bases (CaO+MgO+K <sub>2</sub> O)	5,65	14,52	9,80	7,83	15,68	14,77	14,44	14,55	9,68	17,23
K <sub>2</sub> O	4,97	1,94	3,23	2,50	1,18	1,42	1,10	1,18	0,02	0,93

Teor (%)	Amostra									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Soma de Bases (CaO+MgO+K <sub>2</sub> O)	0,71	40,54	14,15	12,00	11,11	47,12	4,31	1,03	4,64	5,63
K <sub>2</sub> O	0,54	1,25	12,64	11,50	10,30	0,18	3,44	0,92	3,32	3,62

#### 4.3. Difractometria de Raios X

De acordo com Instrução da Normativa nº 5 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) remineralizadores que contenham teores de SiO<sub>2</sub> livre (quartzo) superiores a 25% (v/v) não poderão ser registrados. A Tabela 3 mostra os teores de SiO<sub>2</sub> livre contido nos subprodutos. De acordo com Lima Filho et al. (1999) o quartzo é relativamente estável, intemperizando-se muito lentamente. Portanto, não é considerado uma fonte disponível de ácido silícico (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> ou Si(OH)<sub>4</sub>). Através dos percentuais de quartzo foi possível identificar que as amostras 02, 05, 06, 07, 08, 10, 12, 13, 14, 15 e 16 encontram-se com teores de quartzo < 25%, ou seja, dentro da especificação.

Tabela 3. Teores de SiO<sub>2</sub> livre (quartzo) nas amostras

Teor (%)	Amostra									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Quartzo	44,7	11,9	31,1	34,8	0,9	3,1	6,4	0,7	81,2	1,9

Teor (%)	Amostra									
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Quartzo	32,7	12,5	2,1	1,6	0,9	10,9	53,4	84,5	46,5	46,2

#### 4.4. Espectrometria de Emissão Óptica

De acordo com a Instrução Normativa nº 5, elementos potencialmente tóxicos (EPT) podem estar presentes no produto, sendo assim, devem ser determinados e seus teores devem ser menores que 15 ppm para arsênio (As), 10 ppm para cádmio (Cd), 0,1 ppm para mercúrio (Hg), e 200 ppm para chumbo (Pb). A Tabela 4 mostra a composição elementar das amostras de subprodutos das mineradoras separados por elementos tóxicos.

Pode-se observar que somente 3 amostras apresentaram valores acima do estabelecido na Instrução Normativa nº 5. Na amostra 11, a concentração de Hg encontrada foi de 0,174 ppm, e nas amostras 19 e 20 que apresentaram concentrações de As maiores que o estabelecido como limite, correspondendo aos valores de 3403 e 2154 ppm, respectivamente.

Tabela 4. Composição elementar dos subprodutos em relação aos EPT.

Amostra	Elementos (ppm)				Amostra	Elementos (ppm)			
	Hg	Cd	As	Pb		Hg	Cd	As	Pb
1	<0,05	0,15	17	3,1	11	0,174	0,02	14	10,1
2	<0,05	0,02	<1,0	6	12	<0,05	0,03	4	8
3	<0,05	0,12	2	4,3	13	<0,05	0,1	1	5,9
4	<0,05	0,1	2	3,9	14	<0,05	0,14	1	10,4
5	<0,05	0,06	<1,0	1,7	15	<0,05	0,17	<1,0	10,8
6	<0,05	0,06	<1,0	1,2	16	<0,05	0,24	<1,0	2,9
7	<0,05	0,09	<1,0	1	17	<0,05	0,08	2	4,7
8	<0,05	0,08	<1,0	2	18	<0,05	0,01	2	2,6
9	0,077	0,42	2	27,9	19	<0,05	1,8	3403	66,9
10	<0,05	0,05	<1,0	0,8	20	<0,05	1,45	2154	43

## 5. Conclusão

Este estudo avaliou por meio da caracterização tecnológica 20 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 as amostras 02, 05, 06, 07, 08, 13, 14 e 15 apresentaram os requisitos mínimos necessários quanto a soma de bases (CaO, MgO, K<sub>2</sub>O), teor de óxido de potássio (K<sub>2</sub>O), teor de quartzo (SiO<sub>2</sub>) livre e teores de elementos potencialmente tóxicos (As, Cd, Hg e Pb). Com relação a especificação quanto a sua natureza física, ou seja, sua granulometria, as amostras 06 e 14 apresentaram o maior percentual em massa de partículas passantes na forma de farelo e filler, as amostras 05, 07, 13, e 15 como pó, e as amostras 02 e 08 como filler.

## 6. Agradecimentos

O Cetem gostaria de agradecer o fomento concedido pelo Ministério de Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações e as mineradoras Pedreira Araguaia Ltda, Mineração Fortaleza Ltda, Pedreira Rio Claro, Britaminas Fortaleza Ltda, CMOC – Niobrás, Calcário Vale do Araguaia S/A, Pedreira Basalto, Anglo American Minério de Ferro Brasil S/A, Edem Empresa de Desenvolvimento em Mineração e Part Ltda, Mineração Apoena S/A e Kinross Brasil Mineração S/A que forneceram as amostras para o desenvolvimento deste trabalho.

## 7. Referências Bibliográficas

BAMBERG, A.L.; SILVEIRA, C.A.P.; MARTINS, E.S.; BERGMANN, M.; MARTINAZZO, R.; THEODORO, S.H. Anais do III Congresso Brasileiro de Rochagem, Pelotas: Embrapa Clima Temperado; Brasília: Embrapa Cerrados; Assis: Triunfal Gráfica e Editora, 455 p., 2016.

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.

LIMA FILHO, O.F.; LIMA, M.T.G.; TSAI, S.M. O silício na agricultura. Potafos – Encarte Técnico, Informações Agronômicas, nº 87, 1999.

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.

# **Progresso do desenvolvimento de tecnologias de separação para a produção dos óxidos de terras raras empregados na produção de ímãs permanentes**

## **Progress in the development separation technologies for the production of rare earth oxides used in the production of permanent magnets**

**Renata Maria de Freitas**

Bolsista PCI, Eng. Química.

**Ysrael Marrero Vera**

Supervisor, Eng. Químico, D.Sc.

### **Resumo**

A vasta aplicação dos elementos terras raras (ETR) nas tecnologias do dia a dia, principalmente nas tecnologias verdes, além da baixa oferta e elevados preços, aumentou o interesse mundial por tais elementos. O objetivo desse trabalho é dar prosseguimento a estudos anteriormente realizados no Centro de Tecnologia Mineral de desenvolvimento de tecnologia de separação de ETR presentes na monazita que servirão de insumo para produção de ímãs permanentes. Diante dessa proposta, foi produzido um licor clorídrico de ETR, onde primeiramente foi realizada a separação do Cério por dissolução clorídrica, seguida por ensaios em batelada para separação no corte Neodímio/Samário utilizando a técnica de extração por solvente com P507 10%(v/v) como extratante. A partir dos resultados obtidos, foi possível modelar o processo de extração em regime contínuo, bem como validar o modelo através de um circuito de extração em regime contínuo em planta semi- piloto. Tal circuito foi realizado com 6 estágios,  $A/O=0,52$  e pH da alimentação igual à 2,19. Ao comparar os dados experimentais e modelados, foi possível validá-lo, visto que este foi preditivo para o Neodímio e Samário.

**Palavras chave:** elementos terras raras, ímãs permanentes, separação.

### **Abstract**

The wide application of rare earth elements (REE) in day-to-day technologies, mainly in green technologies, in addition to the low supply and high prices, has increased worldwide interest in such elements. The objective of this work is to proceed with studies previously carried out at the Center for Mineral Technology related with the development of REE separation technology present in monazite that will serve as input for the production of permanent magnets. In view of this proposal, a REE hydrochloric liquor was produced, where the separation of Cerium by hydrochloric dissolution was first performed, followed by batch extraction tests for separation of Neodymium/Samarium using the solvent extraction technique with P507 10%(v/v) as extractant. From the results obtained, it was possible to model the extraction process, as well as to validate the model through a continuous extraction test developed in a mini-pilot plant. Such continuous extraction experiment was carried out using 6 stages,  $A/O=0.52$  and feed solution pH equal to 2.19. When compared the experimental and simulation results, it was possible to validate the model proposed, since it made good estimation for the Neodymium and Samarium.

**Key words:** rare earth elements, permanent magnets, separation.

## 1. Introdução

Os elementos terras raras fazem parte de muitos aparelhos tecnológicos de uso cotidiano, sendo que em pequenas quantidades na maioria de suas aplicações (HATCH, 2012). Apesar do termo “terras raras”, tais elementos não são nada raros, sendo encontrados em abundância na litosfera (HURST, 2010; GUPTA e KRISHNAMURTHY, 2005; XIE et al.,2014). As concentrações deles acabam variando de dez a algumas centenas de partes por milhão em peso, o que torna o processamento dos ETR um grande desafio (HURST, 2010), além do fato de apresentarem semelhanças nas propriedades químicas (MOHAMED e SALEH, 2017) e físicas (XIE et al.,2014) o que dificulta a separação e obtenção dos ETR que são encontrados na natureza juntos, em diferentes proporções e em muitas fontes minerais (DE MORAIS, 2002).

O Neodímio (Nd) e Disprósio (Dy) são ETR utilizados como insumo na cadeia produtiva de ímãs permanentes de alta potência (Nd/Dy-Fe-Br), que podem ser utilizados na geração de energia eólica, em veículos elétricos e híbridos, em discos rígidos e em muitos aparelhos eletrônicos (HURST, 2010). Como os elementos terras raras fazem parte dos materiais necessários para as tecnologias emergentes, tornando-os indispensáveis ou difíceis de serem substituídos, eles se tornaram críticos (CHEN e ZHENG, 2019), podendo haver uma vulnerabilidade na economia verde devido à escassez de minerais de terras raras (US DEPARTMENT OF ENERGY CRITICAL MATERIALS STRANTEGY, 2010).

Por conta disso, nos últimos anos o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) vem estudando formas de separar os ETR presentes em minerais que são estratégicos para indústria brasileira. Este trabalho faz parte dessa linha de pesquisa e com ele estamos dando continuidade ao desenvolvimento de tecnologia de separação de Didímio (Praseodímio - Neodímio) e Disprósio, empregando a técnica de extração por solvente (FREITAS e VERA, 2019). A primeira parte do projeto consistiu em, a partir do Hidróxido de ETR fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), realizar a dissolução clorídrica dos ETR trivalentes, a fim de remover/diminuir a concentração de Cério, obtendo licores clorídricos com baixas concentrações de Cério. Em seguida, foi estudada a separação dos ETR no corte Neodímio/Samário (Nd/Sm) empregando a técnica de extração por solventes (SX). Neste estudo foram feitos ensaios de SX em batelada com P507 10%(v/v), que nos permitiu modelar o processo em extração em regime contínuo e validá-lo.

## 2. Objetivos

Desenvolver tecnologias de separação de elementos terras raras presente em monazita empregando a técnica de extração por solvente, para a obtenção de óxidos de terras raras que servem como subsídio à cadeia produtiva de ímãs de permanentes.

### 3. Materiais e Métodos

#### 3.1. SX em batelada (corte Nd/Sm)

Os ensaios de extração por solvente em batelada foram realizados utilizando um licor clorídrico contendo ETR, obtido no procedimento de separação do Cério, cuja composição encontra-se na Tabela 1. Já o sistema extratante utilizado foi o ácido organofosforado P507 (ácido 2-etil-hexil fosfônico mono 2-etil-hexil-éster), na concentração 10%(v/v) diluído em isoparafina 17/21.

Tabela 1. Concentrações de ETR do licor clorídrico.

Óxidos de ETR	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ETRP*	CeO <sub>2</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Concentração (g/L)	40,48	0,80	4,50	13,57	0,97

\*ETRP Elementos terras raras pesados

Os ensaios de extração em batelada foram realizados em triplicata, utilizando o mesmo volume de solução aquosa e orgânica em frascos vedados, sendo estes agitados por 30 minutos á 300 rpm. Em seguida, ficaram em repouso por mais 30 minutos e foram filtrados em papel de filtro 1PS para a separação das fases. Antes de realizar a análise quantitativa da solução aquosa (refinado), esta foi filtrada em membrana de éster celulose de 0,2 µm de tamanho de poro.

A quantificação dos elementos foi realizada utilizando o espectrofotômetro UV-Vis da Hach modelo DR-6000, cujos comprimentos de onda utilizados foram: Praseodímio (λ= 444 nm), Neodímio (λ= 794 nm) e Samário (λ= 401 nm). Além disso, os refinados foram titulados com EDTA e indicador Xileno Orange (SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 1998), para determinar a concentração total de ETR e por diferença o Lantânio. Outra titulação foi realizada pra determinar a quantidade de H+ livre através da titulação com NaOH e indicador misto (vermelho de metila/ azul de metileno), que por sua vez nos ajudou a determinar o pH de equilíbrio (pHeq) e inicial (pHi). Desta forma, foram determinados os percentuais de extração dos ETR, Equação 1, o pH e os coeficientes de distribuição (D), Equação 2. Foram construídas curvas de LogD versus pHeq, que foram necessárias para a modelagem do processo de extração (FREITAS e VERA, 2019).

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

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

Os resultados obtidos a partir dos ensaios de SX em batelada foram usados para obter relações entre os coeficientes de distribuição dos elementos e o pH de equilíbrio que por sua vez foram usadas para simular o processo de extração em regime contínuo e dimensionar uma planta de extração cujo objetivo é extrair 100% de Samário.

O dimensionamento da planta consiste em determinar a quantidade de estágios de extração e a razão A/O do circuito de extração. Para a simulação, equações que descrevem a transferência de massa na planta de extração foram propostas constituindo um sistema de equações que foi resolvido através de técnicas de cálculo numérico.

### 3.2. SX em regime contínuo (corte Nd/Sm) - Validação

O circuito foi realizado a partir de uma série de misturadores decantadores de 610 mL (misturador 370 mL e 240 mL decantador) em contracorrente. Tal circuito foi realizado utilizando P507 como sistema extratante, pH= 2,19 do licor de alimentação, concentração do extratante igual a 10% (v/v), razão A/O= 0,52 e 6 estágios de extração. As análises quantitativas do ETR presentes nas soluções aquosas antes (licor) e após o contato (refinado) em cada uma das células foram realizadas como descrito anteriormente.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Extração por solvente em batelada (corte Nd/Sm)

Através da Figura 1a foi possível verificar a variação do percentual extração dos ETR em função do pH de equilíbrio obtidos a partir dos ensaios de SX em batelada com P507 10% (v/v). Além disso, foram construídas curvas de LogD versus pHeq, Figura 1b, a fim de obter relações matemáticas que descrevam a dependência de D e o pH de equilíbrio, que farão parte da modelagem.

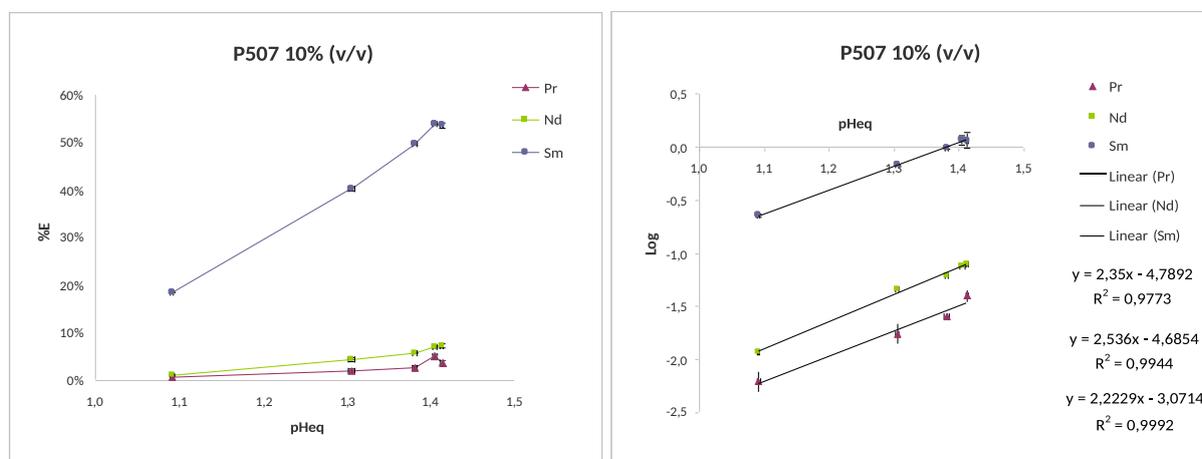


Figura 1. (a) Extrações dos ETR em função do pHeq e (b) curvas de LogD versus pHeq obtidas nas extrações com P507 nas concentrações 10% (v/v).

Na extração em batelada utilizando o P507 10% (v/v) como extratante, foi possível observar uma maior extração de Samário frente aos demais elementos analisados, assim como um aumento na extração desses elementos com o aumento do pH. Este resultado condiz com o esperado, visto que o P507 irá extrair preferencialmente os ETR mais pesados, comparados com os mais leves, além do aumento do pH favorecer a extração.

As curvas de LogD em função do pH de equilíbrio apresentaram bons ajustes entre os dados experimentais, com  $R^2$  próximo à unidade. De acordo com a simulação foi possível dimensionar uma planta semi-piloto para extrair 100% de Samário, para isto seriam necessários 6 estágios de extração, licor de alimentação com pH inicial em torno de 2,2, P507 10%(v/v) como extratante e razão A/O de 0,50.

#### 4.2. SX em regime contínuo (corte Nd/Sm) - Validação

Com o propósito de validar o modelo, um circuito de extração em regime contínuo foi realizado em planta semi-piloto, onde foram extraídos 11,0% de Praseodímio; 17,6% de Neodímio e 94,3% de Samário. De acordo com a simulação, seriam extraídos 7,7% de Praseodímio; 17,3% de Neodímio e 97,0% de Samário. Os percentuais de extração desses elementos em função de cada estágio (célula) encontram-se na Figura 2.

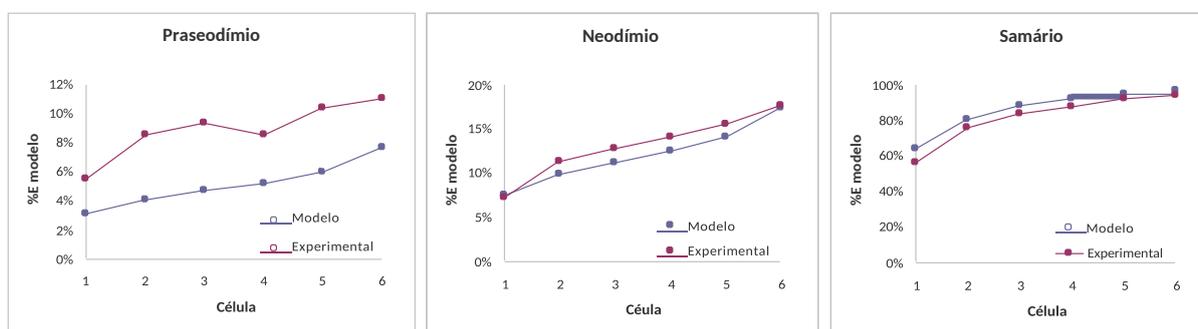


Figura 2. Gráficos de percentuais de extração modelados e experimentais do Pr, Nd e Sm em função das células de extração do processo contínuo.

A partir da comparação entre os resultados dos percentuais de extração modelados e experimentais obtidos na planta semi-piloto, Figura 3, foi possível validar o modelo de SX em regime contínuo. No entanto, o modelo é mais preditivo para os elementos Neodímio e Samário, visto que esses apresentaram bom ajuste;  $R^2 = 0,9471$  e  $R^2 = 0,9480$ ; respectivamente. Já para o Praseodímio, o modelo não foi tão preditivo, apresentando um  $R^2 = 0,7537$ . Como o corte de separação estudado é entre o Neodímio e Samário e o modelo foi preditivo para estes elementos, este foi validado.

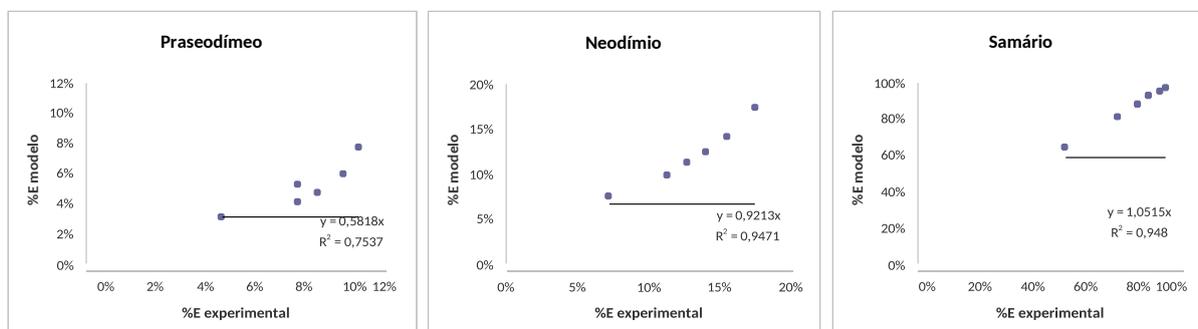


Figura 3. Gráficos de percentuais de extração modelados e experimentais do Pr, Nd e Sm.

## 5. Conclusão

Através desse trabalho foi possível dá continuidade ao desenvolvimento de tecnologias de separação de elementos terras raras, onde foi estudado a separação dos ETR no corte Nd/Sm utilizando a extração por solvente. Com base nos resultados obtidos pelos ensaios de extração em batelada, coeficiente angular e linear das curvas de logD versus pHeq, foi possível modelar o processo de extração em regime contínuo, onde a partir de um circuito de extração em planta semi-piloto com razão A/O=0,52 e 6 estágios de extração foi possível validar o modelo, sendo este mais preditivo para os elementos Neodímio e Samário.

## 6. Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos que contribuíram neste trabalho, em especial ao CNPq pelo apoio financeiro, ao CETEM pela infraestrutura e materiais disponibilizados e ao supervisor Ysrael pela orientação e dedicação.

## 7. Referências Bibliográficas

CHEN, Y.; ZHENG, B. **What Happens after the Rare Earth Crisis: A Systematic Literature Review.** Sustainability, 11, 1288, 2019.

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.

FREITAS, R. M.; VERA, Y. M. **Desenvolvimento de tecnologias de separação para a produção de óxidos de terras-raras empregados na produção de ímãs permanentes.** In: VIII Jornada do PCI- CETEM, 2019, Rio de Janeiro. Anais VIII Jornada do PCI - CETEM, 2019.

GUPTA, C.K.; KRISHNAMURTHY, N. **Extractive metallurgy of rare earths.** CRC Press, 1ªed, New York, 2005.  
HATCH, G. P. **Dynamics in the global market for rare earths.** Elements 8(5), p.341-346, 2012.

HURST, C. **China's Rare Earth Elements Industry: What can the west learn?** Institute for the Analysis of Global Security - IAGS, Washington, 2010.

MOHAMED, M. F, SALEH, M. E. **Recovery of Yttrium and Dysprosium from the Rare Earths Concentrate,** Southwestern Sinai. Inorg Chem Ind;12(2):118, 2017.

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

US Department of Energy Critical Materials Strategy, **Green economy vulnerable to rare earth minerals shortages.** United Nations Environment Program Global, 2010.

XIE, F.; ZHANG, T. A.; DREISINGER, D.; DOYLE, F. **A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions.** Minerals Engineering, 56, 10–28, 2014.

# **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 do Programa de Capacitação Institucional, Técnica em Química

**Manuel Castro Carneiro**

Supervisor, Doutor em Química

**Andrey Linhares Bezerra de Oliveira**

Colaborador, Mestre 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, visando a quantificação dos elementos de interesse por ICP OES ou ICP-MS, esse método não é regularmente usado para a análise de amostras geológicas devido ao alto conteúdo de sólidos totais dissolvidos (STD) na solução final. Altos valores de STD 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, in order to quantify the elements of interest by ICP OES or ICP-MS, this method is not regularly used for the analysis of geological samples due to the high content of total dissolved solids (STD) in the final solution. High STD values cause loss of sensitivity and greater damage 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 (STD), porém é igualmente suscetível aos seus efeitos. A técnica de ICP OES apresenta uma tolerância máxima de 5% m/v de STD (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 STD.

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, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HClO<sub>4</sub>) é geralmente utilizada para a dissolução de amostras geológicas em sistemas abertos ou fechados. Entretanto, quando as amostras contêm minerais resistentes aos ácidos, a fusão é um método alternativo para a sua dissolução. Em geral, a fusão é utilizada para decompor amostras geológicas que contêm minerais refratários difíceis de digerir com ácidos, e este método garante o ataque quantitativo completo e a subsequente dissolução de todos os elementos da solução. Tipicamente, NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiBO<sub>2</sub> e Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> são usados para este tipo de fusão. Devido ao seu nível relativamente alto de ruído de fundo (branco) e à grande quantidade de sólidos dissolvidos totais na solução final, este método raramente é usado para análise de elementos traço em amostras geológicas, 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.

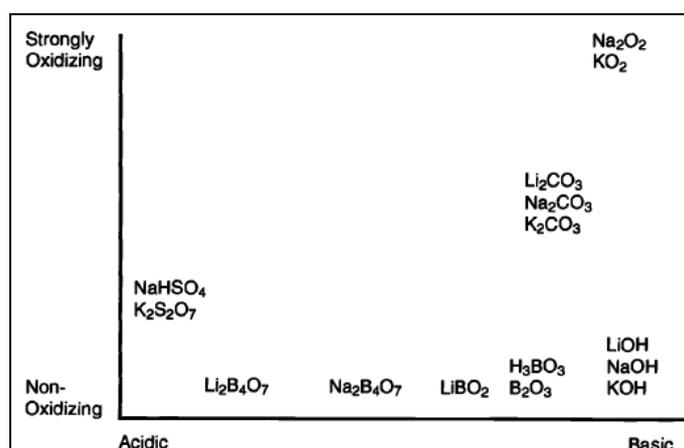
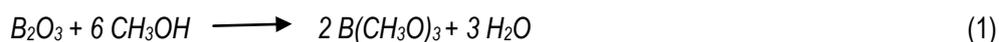


Figura 1. Fundentes e suas características (ASTM, 1996).

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 podem ser adicionados quando são necessários 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 ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ). 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mas é menos efetivo para amostras contendo altas concentrações de  $\text{SiO}_2$ . Por outro lado, ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) é menos utilizado. Geralmente outros fundentes, como, por exemplo, carbonato de lítio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) (MUTSUGA *et al.*, 2014) são usados em conjunto com  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Quando aquecido, o ácido bórico é convertido em  $\text{B}_2\text{O}_3$  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 o excesso de  $\text{B}_2\text{O}_3$  pode ser removido da matriz através da sua conversão em éster metil volátil (Equação 1), através da reação com metanol (NETE *et al.*, 2010), reduzindo a quantidade de STD na solução do digerido e permitindo a sua introdução no ICP OES ou ICP-MS.



## 2. Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo substituir o tetraborato de lítio utilizado na etapa de fusão de amostras geológicas por ácido bórico. Foram utilizados dois materiais de referência para a avaliação do método proposto: rocha de basalto NIST SRM 688 e minério de manganês NIST SRM 25d.

## 3. Materiais e Métodos

### 3.1. Procedimento

O procedimento consistiu em aquecer previamente uma mistura de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (1,0 g) com 0,1g de amostra, contido em um cadinho de platina, em uma mufla a 900 ou 1000°C, durante 1 h. Após essa etapa, boro foi eliminado sequencialmente por adições de metanol (duas alíquotas de 10 mL) e aquecimento em placa elétrica até a obtenção de massa constante do fundido. O fundido foi arrefecido até a temperatura ambiente, e solubilizado com uma solução nítrica ( $\text{HNO}_3$  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 Fe, K, Mn e Mg. Esse experimento foi repetido cinco vezes ( $n = 5$ ) para os dois MRCs.

#### 4. Resultados e Discussões

A Tabela 1 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 ICP OES no NIST SRM 688 e no NIST SEM 25d, após fusão com  $H_3BO_3$  em duas temperaturas distintas, 900 e 1000°C, foram satisfatórias. Ferro e Mn foram uma exceção (recuperação de 42,9% e 71,7% no NIST SRM 25d, respectivamente), quando foi utilizada a fusão com  $H_3BO_3$  a 900°C. Esse fato provavelmente ocorreu devido à dissolução incompleta da amostra a 900°C. A fusão realizada a uma temperatura de 1000°C foi satisfatória para as duas matrizes geológicas, proporcionando recuperação satisfatória para todos os elementos de interesse.

Tabela 1. Valores de frações de massa média (%) e recuperações % de elementos majoritários obtidos por ICP OES após fusão do MRC com  $H_3BO_3$  como fundentes (n = 5) em duas temperaturas (900 e 1000°C).

Analito	NIST SRM 688			NIST SRM 25d		
	Média %	SD	Recuperação %	Média %	SD	Recuperação %
Ferro (900°C)	8,87	0,30	85,7	1,68	0,43	42,9
Ferro (1000°C)	10,79	0,05	104,2	3,81	0,10	97,4
Potássio (900°C)	0,20	0,03	107,4	0,79	0,08	85
Potássio (1000°C)	0,19	0,01	104,2	0,94	0,01	101
Magnésio (900°C)	7,61	0,31	90,6	0,10	0,04	NC
Magnésio (1000°C)	7,48	0,03	89,0	0,07	0,00	NC
Manganês (900°C)	0,20	0,09	120	37,11	6,49	71,7
Manganês (1000°C)	0,15	0,00	92,6	62,40	1,76	120

NC: Concentração não certificada; SD: desvio padrão.

#### 5. Conclusões

A fusão com  $H_3BO_3$  a 1000°C na proporção amostra:fundente igual a 1:10 seguida de eliminação do excesso de boro com metanol, permite a recuperação dos elementos de interesse utilizando técnicas espectroscópicas, principalmente ICP. Na sequência, esse método será aplicado a um maior número de amostras e materiais de referência. Também, serão avaliados outros parâmetros relacionados à fusão com ácido bórico.

#### 6. Agradecimentos

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. T. Dulski (West Conshohocken, PA: ASTM International, 1996). p. 82-92.

MUTSUGA, M.; SATO, K.; KAWAMURA, Y, Analytical methods for SiO<sub>2</sub> 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. 130–134, 2010.

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.

# Estudos de moagem e flotação de um minério de fosfato

## Grinding and flotation studies of a phosphate ore

**Stéphanie Oliveira Moura e Sá**

Bolsista PCI, Eng. De Minas

**Elves Matiolo**

Supervisor, Eng. De Minas, D. Sc.

### Resumo

A recuperação de partículas minerais por flotação é altamente dependente do tamanho de partícula. Em geral, é observada uma queda na recuperação para partículas abaixo de 10 micrômetros, devido à baixa probabilidade de colisão entre partículas e bolhas de ar, e para partículas acima ( $>100 \mu\text{m}$ ) devido à baixa liberação, instabilidade do agregado bolha/partícula e também capacidade de transporte das partículas por bolhas de ar. Análises internas de uma planta de beneficiamento de fosfato brasileira indicaram uma perda de 65% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  na fração acima de  $150 \mu\text{m}$  na carga circulante do circuito de flotação, que compreende o concentrado *scavenger* e rejeito *cleaner*. O objetivo deste trabalho foi avaliar uma modificação na configuração final do circuito de flotação, considerando as operações de classificação do rejeito *rougher* em  $75 \mu\text{m}$ , flotação *scavenger* da fração maior que  $75 \mu\text{m}$ , remoagem do concentrado *scavenger* em conjunto com o rejeito da etapa *cleaner*, e flotação em colunas do produto remoído. Considerando o circuito proposto, a recuperação global alcançada de  $\text{P}_2\text{O}_5$  foi de 11,27% e a recuperação mássica foi de cerca de 5%.

**Palavras chave:** flotação; apatita; moagem; classificação; colunas.

### Abstract

The recovery of mineral particles by flotation is highly dependent on the particle size. Generally, a decrease in recovery is observed for particles below 10 micrometers, due to the low probability of collision between particles and air bubbles, and for particles above ( $> 100 \mu\text{m}$ ) due to the low release, instability of the bubble / particle aggregate and also transport capacity of the particles by air bubbles. Internal analysis of a Brazilian phosphate beneficiation plant indicated a loss of 65% of  $\text{P}_2\text{O}_5$  in the fraction above  $150 \mu\text{m}$  in the circulating load of the flotation circuit, which comprises scavenger concentrate and cleaner tailings. The objective of this work was to evaluate a modification in the final configuration of the flotation circuit, considering the operations of classification of rougher tailings at  $75 \mu\text{m}$ , scavenger flotation of the fraction greater than  $75 \mu\text{m}$ , grinding of the scavenger concentrate combined with cleaner tailings, and columns flotation of the regrinded product. Considering the proposed circuit, the global recovery achieved for  $\text{P}_2\text{O}_5$  was 11.27% and the mass recovery was about 5%.

**Key words:** flotation; apatite; grinding; classification; columns.

## 1. Introdução

A recuperação de partículas minerais por flotação é altamente influenciada pelo tamanho das partículas. A baixa recuperação de partículas grossas se deve à menor capacidade de carregamento destas partículas pelas bolhas, ou por baixa liberação, enquanto as partículas finas apresentam menor probabilidade de colisão com as bolhas (TABOSA, 2007). Uma das alternativas para evitar a redução de recuperação na flotação é fazer a separação do circuito em função da distribuição do tamanho de partículas, como geralmente é feito nas plantas de concentração dos minérios de fosfatos no Brasil. Em geral, os circuitos de flotação são separados em grossos ( $d_{50} = 70 \mu\text{m}$ ), os quais a flotação é realizada com o uso de células mecânicas, e finos ( $d_{50} = 20 \mu\text{m}$ ), onde são aplicadas as colunas de flotação (MATIOLLO et al., 2017). Recentemente outras estratégias têm focado em implantação de etapas de remoagem da carga circulante da flotação, após a identificação de perdas significativas de  $\text{P}_2\text{O}_5$  no rejeito final, devido a presença de partículas grosseiras (TEIXEIRA et al., 2019) (BARROS et al., 2017).

Estudos de caracterização realizados em uma planta industrial de beneficiamento de apatita identificaram que cerca de 65% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  contido no rejeito final do processo de flotação está na fração acima de  $150 \mu\text{m}$ . O circuito de flotação desta usina compreende as etapas rougher, cleaner e scavenger (do rougher). Análises internas indicaram que a fração grosseira da alimentação da etapa rougher é proveniente da carga circulante da flotação, que compreende aos fluxos do rejeito cleaner e concentrado scavenger, e a remoagem da fração maior que  $75 \mu\text{m}$  desta carga circulante poderia apresentar um ganho de 25% de recuperação de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Teixeira et al. (2019) desenvolveu estudos de remoagem da carga circulante, com ganhos nas recuperações mássicas de cerca de 3%, mas sem apresentar alterações significativas em relação ao teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Com base nestas premissas, foi estabelecido uma configuração final do circuito de beneficiamento com o objetivo de aumentar a recuperação de apatita na carga circulante de um circuito de flotação. Esse circuito considera as operações de classificação do rejeito rougher em  $75 \mu\text{m}$ , flotação scavenger da fração ( $> 75 \mu\text{m}$ ), remoagem do concentrado scavenger (com adição do rejeito da etapa cleaner), e flotação em colunas do produto remoído.

## 2. Objetivo

O objetivo final deste trabalho foi de estabelecer um circuito de beneficiamento, visando aumentar a recuperação de apatita, considerando a remoagem da fração maior que  $75 \mu\text{m}$  da carga circulante seguido de flotação em colunas.

## 3. Materiais e Métodos

### 3.1. Caracterização química e física, e preparação da amostra

As amostras utilizadas são provenientes de dois fluxos da flotação da planta industrial, sendo esses o fluxo do rejeito *rougher* e do rejeito *cleaner*. A amostra do rejeito *rougher* foi classificada em  $75 \mu\text{m}$  e posteriormente foi feita a etapa de flotação *scavenger* em células mecânicas com a fração acima de  $75 \mu\text{m}$ . A fração fina ( $<75 \mu\text{m}$ )

foi descartada. Este concentrado foi homogeneizado com o rejeito *cleaner*, para compor a amostra de carga circulante (CC). A amostra CC foi submetida a etapa de remoagem, e posteriormente feita a nova etapa de flotação com o produto remoido. A caracterização do minério envolveu análises químicas utilizando a técnica de Fluorescência de Raios-X, e a análise granulométrica foi feita utilizando a técnica de peneiramento á úmido. A preparação da amostra foi feita em tanques, para homogeneização da polpa por agitação mecânica e retirada de amostras para caracterização e preparação para etapas subsequentes.

### 3.2. Ensaio de classificação e moagem

A classificação do material foi feita em duas etapas, a primeira com o uso de hidrociclone e a segunda em peneiras quadradas (40 x 40 cm) com malha de 75 µm. A polpa do fluxo do *underflow* do hidrociclone foi armazenada em um tanque de homogeneização que posteriormente alimentou a peneira. O *oversize* da peneira foi seco, e preparado para os ensaios de flotação *scavenger*.

A etapa de remoagem foi realizada em moinho de 12" x 18", com capacidade de 10 kg (base seca), e para evitar a sobre moagem do material, foram utilizadas barras como corpos moedores. A moagem foi feita em batelada, com tempo total de 45 min, utilizando rotação de 60 rpm, e massa base seca de 10 kg de minério.

### 3.3. Ensaio de flotação

A flotação *scavenger* em escala piloto foi feita após selecionar a faixa de dosagem de reagentes que demonstrou melhor desempenho sobre o teor e recuperação de  $P_2O_5$  em flotação de bancada. Em todos os ensaios de flotação foram utilizados como depressor, o amido de milho, como coletor de apatita foi utilizado o ácido graxo Lioflot®. Para ajuste de pH na flotação foram utilizadas soluções NaOH. Foi utilizada vazão de ar de 3NL/min para a geração de bolhas, e realizada a flotação até a exaustão da espuma. Os ensaios foram realizados na Mini-Planta Piloto (MPP). A polpa foi armazenada em tanque pulmão dotado de agitador mecânico, para homogeneização da polpa. O condicionamento foi feito nas primeiras células mecânicas da MPP, usando rotores das células para homogeneizar a polpa. Os tanques possuem controle de ajuste da rotação e a transferência de polpa no sistema foi feita por meio de bombas peristálticas. Após a etapa de condicionamento, o material foi transferido para as células subsequentes para diluição e posteriormente flotação. A taxa de alimentação variou entre 5-20 kg/h, com um tempo de residência máximo de 18 min. Após a identificação da melhor condição para uma recuperação de massa no concentrado *scavenger*, as variáveis operacionais foram mantidas para os testes subsequentes. Todo o concentrado *scavenger* gerado foi homogeneizado, com adição de 10% do rejeito *cleaner*, e preparado para a etapa de remoagem.

Após a etapa de remoagem, a amostra foi homogeneizada e preparada para flotação utilizando colunas de 2" e 3", considerando um circuito *rougher/cleaner*. O condicionamento da polpa foi feito na MPP, de maneira semelhante ao condicionamento da flotação *scavenger*, com um tempo médio de residência de 15 minutos. Após essa etapa, a polpa foi transferida por meio de bombas peristálticas para o circuito de flotação em colunas. O ajuste de controle de injeção de ar e água de lavagem é feito através de rotâmetros, e as colunas altura de 2

m. A taxa de alimentação variou entre 7,0 a 10,0 kg/h de sólidos. Na etapa rougher, a velocidade superficial do ar ( $J_g$ ) variou de 0,55 a 0,73 cm/s, e velocidade superficial da água de lavagem ( $J_w$ ) entre 0,11 e 0,15cm/s, com um tempo médio de residência de 10 a 17 min, e altura de espuma de 20 cm. Para a etapa cleaner, foram mantidos fixos os valores de  $J_g$  de 0,33 cm/s e  $J_w$  de 0,16 a 0,33 cm/s, com altura de espuma de 30 cm, e tempo médio de residência de 5 a 17 min.

#### 4. Resultados e Discussões

As análises químicas das amostras provenientes da planta, do rejeito rougher e rejeito cleaner, apresentaram teor de  $P_2O_5$  de 11,38% e 10,3% respectivamente. O teor dos principais contaminantes  $SiO_2$  e  $Fe_2O_3$ , foram de 34,97% e 25,25% para o rejeito *rougher*, e 33,18% e 26,54% para o rejeito *cleaner*. A amostra do rejeito *rougher* apresenta uma granulometria mais grosseira em comparação ao rejeito *cleaner*, com cerca de 40% da massa menor que 75  $\mu m$ ,  $P_{50}$  de 100  $\mu m$  e  $P_{95}$  de 300  $\mu m$ , enquanto o rejeito *cleaner* apresenta 68% da massa menor que 75  $\mu m$ ,  $P_{50}$  de 50  $\mu m$  e  $P_{95}$  de 200  $\mu m$ . A composição mineralógica quantitativa das amostras, em porcentagens de massa determinada por DRX/método de *Rietveld*, apresentou o que o quartzo é o principal mineral de ganga na amostra, com teores mais altos nas frações maiores que 150 $\mu m$ , enquanto os óxidos de ferro (principalmente hematita e goethita) estão presentes em maior quantidade na fração menor que 75 $\mu m$ . O teor de fluoroapatita também é maior nas frações mais grosseiras. Após a etapa de classificação do rejeito rougher, a amostra que alimentou a flotação *scavenger* apresentou cerca de 96% da massa maior que 75 $\mu m$ . Houve um pequeno enriquecimento em relação ao teor de  $P_2O_5$ , este de 12,9%, o teor de  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  foram de cerca de 39,2%, e 20,3%, respectivamente.

O teor de  $P_2O_5$  variou de 15,97% a 31,25% nos ensaios de flotação *scavenger*. Embora alguns ensaios tenham apresentado teor consideravelmente alto para essa etapa, como o ensaio que resultou em cerca de 31% de  $P_2O_5$ , a recuperação mássica deste mesmo ensaio foi muito baixa. Optou-se por obter uma recuperação de mássica de no mínimo 40%, e recuperação de  $P_2O_5$  em média de 54%. Para alcançar essa condição as dosagens de reagentes foram fixadas em 500g/t para o depressor, 600g/t para o coletor, e o valor de pH de 11. O teor máximo alcançado de  $P_2O_5$  nesta condição foi de 20,3%. O teor médio de  $P_2O_5$  para essa etapa foi de 18,3% no concentrado final.

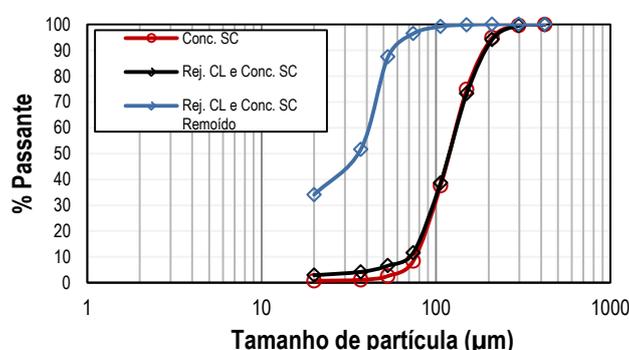


Figura 1. Distribuição granulométrica dos fluxos do concentrado scavenger, carga circulante e carga circulante remoído.

Após a adição do rejeito cleaner ao concentrado *scavenger* e homogeneização da amostra foram realizados ensaios de remoagem, em que foi variado apenas o tempo de moagem, a fim de obter uma amostra com cerca de 95% passante em 75  $\mu\text{m}$ . O tempo ótimo de 45 min resultou em uma amostra, denominada remoída, com  $P_{95}$  em 75  $\mu\text{m}$  e cerca de 34% com granulometria menor que 20  $\mu\text{m}$ . A figura 1 apresenta a distribuição granulométrica do concentrado *scavenger*, com e sem adição do rejeito cleaner, e a amostra remoída.

Amostra remoída apresentou teor de  $P_2O_5$  de 17,9%, e teor de  $SiO_2$  e  $Fe_2O_3$  de 24,9% e 21,8% respectivamente. As Figuras 2 A e B apresentam os resultados obtidos na flotação em colunas, da amostra remoída. O teor de  $P_2O_5$  no concentrado cleaner variou de 21 a 31%, com recuperação de  $P_2O_5$  variando de 17 a 46%. A Figura 2 (A) apresenta o teor versus recuperação dos produtos dessa flotação com configuração rougher/cleaner. O pH da flotação foi fixado a 11, e as dosagens e depressor variaram de 500 a 1000 g/t (com exceção de 2 ensaios que foram realizados sem dosagem de depressor), enquanto as dosagens de coletor variaram de 50 a 450 g/t.

A Figura 2 (B) apresenta os resultados relacionando a recuperação e teor de  $P_2O_5$  com a dosagem de coletor, para duas dosagens de depressor. Variando as dosagens de 580 e 1100 g/t de depressor, a recuperação e o teor de  $P_2O_5$  não tiveram mudanças expressivas. Com o aumento da dosagem de coletor observa-se um ganho de cerca de 20% na recuperação de  $P_2O_5$ , no entanto para a mesma faixa há uma perda de teor até 10 % de  $P_2O_5$ , indicando que o aumento na dosagem do coletor não provocou aumento na seletividade da flotação.

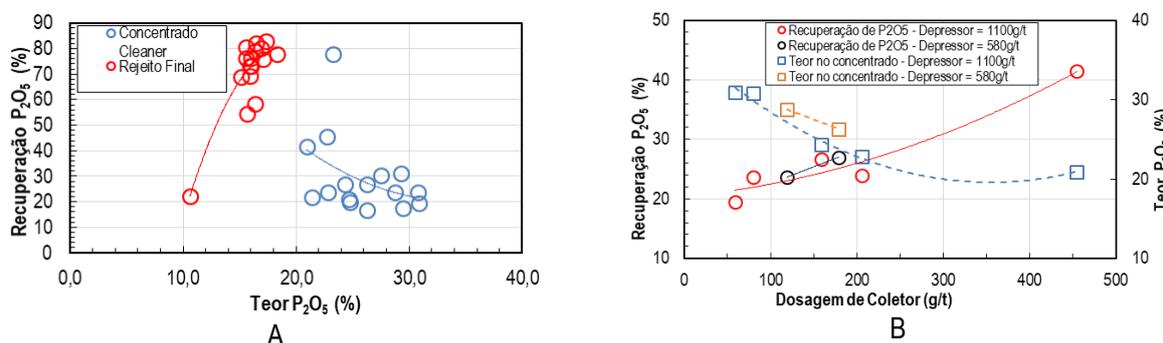


Figura 3. (A) Teor vs recuperação de  $P_2O_5$  na flotação rougher/cleaner. (B) Influência da dosagem do coletor no teor e recuperação de  $P_2O_5$  na flotação rougher/cleaner

A Figura 4 apresenta o fluxograma do processo, com o balanço mássico e metalúrgico do processo. Já na etapa de classificação há uma perda de cerca de 23% de  $P_2O_5$  na fração passante em 75  $\mu\text{m}$ . Houve perdas significantes também na flotação *scavenger*. O concentrado final considerado para o balanço apresentou um teor de  $P_2O_5$  de 29,3%, e teor de  $SiO_2$  e  $Fe_2O_3$  de 12,03% e 9,54% respectivamente. A recuperação global de  $P_2O_5$  foi de 11,27% enquanto a recuperação mássica foi de cerca de 5%.

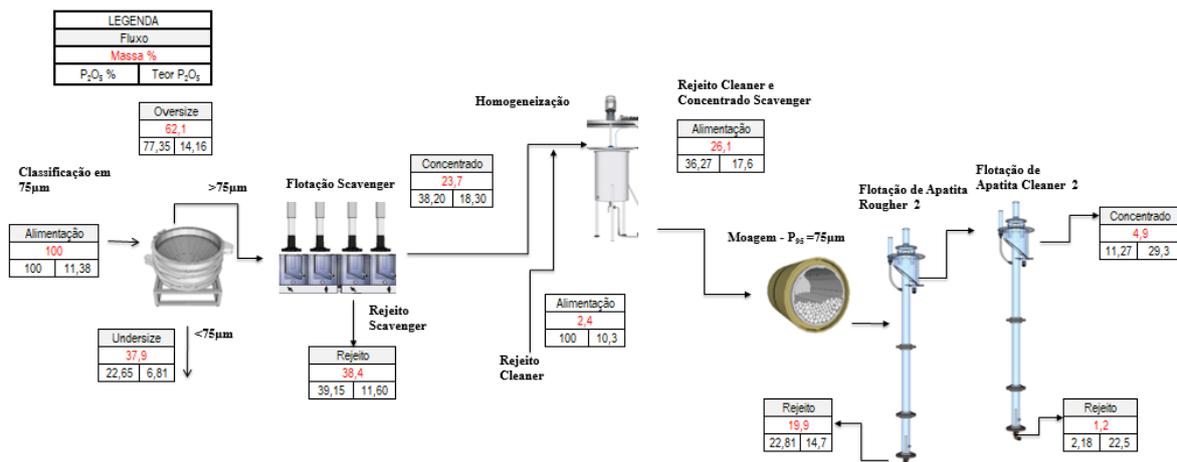


Figura 4. Fluxograma do processo com balanços de massa e metalúrgico.

## 5. Conclusão

Os resultados obtidos na caracterização da amostra do rejeito *rougher* indicam que os maiores teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> estão contidos nas frações maiores que 75 µm. No entanto, considerando todo o circuito proposto de remoagem da carga circulante da flotação, perdas significativas de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram identificadas já na etapa de classificação, bem como na flotação *scavenger*. O processo resultou em recuperação global mássica e de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de cerca de 5% e 11,2%, respectivamente. O concentrado final de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> não atingiu a especificação necessária de teor de 35%, alcançando valores máximos de 29,3%. Os resultados indicam que com o circuito proposto, não foi possível produzir concentrados de apatita com qualidade química que atenda às especificações para a produção de fertilizantes fosfatados.

## 6. Agradecimentos

Agradeço ao MCTI e CNPq pela bolsa concedida através do Programa PCI, ao supervisor, ao grupo de trabalho, e ao CETEM pela infraestrutura para o desenvolvimento da pesquisa.

## 7. Referências Bibliográficas

BARROS, L., JATOBÁ, T., RESENDE, A., DELBONI JR, H., & GOMES, W. Circuitos de beneficiamento de minério fosfático operando em série: uma alternativa à remoagem. In: XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Belém. **Anais...**, Belém: 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. p.141-172.

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.

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

TABOSA, E. O. **Flotação com Reciclo de Concentrados (FRC) para recuperação de finos de minérios: fundamentos e aplicações**. 2007. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre; 2007.

TEIXEIRA, M.F.L. , SILVA, L.M. , SILVA, A.A.M. , GOMES, L.C.M. , FILHO, J.C. Estudo de caso de otimização de rota de flotação de apatita para obtenção de melhor seletividade entre nióbio e fosfato. In: XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Belo Horizonte. **Anais...**, Belo Horizonte: 2019.

# **Análise da metodologia de medição dos resultados do ensaio de polimento de rochas ornamentais**

## **Analysis of the measurement methodology of results of the dimension stone polishing tests**

**Victor Moza Ponciano**

Bolsista PCI, Eng. de Minas

**Leonardo Luiz Lyrio da Silveira**

Supervisor, Geólogo, D. Sc.

### **Resumo**

A evolução tecnológica do setor de rochas ornamentais está condicionada ao desenvolvimento de pesquisas e estudos direcionados à sua cadeia produtiva. Dentre as linhas de pesquisa desenvolvidas, há a que trata da normatização de um ensaio de polimento de escala laboratorial utilizando o Simulador de Polimento de Rochas Ornamentais (S-PRO) para a modelagem do processo industrial. Tal ensaio necessita de uma metodologia específica para a coleta dos resultados de qualidade do produto após o polimento, medidos com base no brilho resultante na superfície da chapa. Portanto, nesse trabalho foi analisado estatisticamente três diferentes metodologias de amostragem dos dados de brilho no processo de polimento de rochas com o uso de simulador, com o objetivo de compara-las. A metodologia usada foi baseada na repetibilidade do ensaio em dez amostras de um mesmo tipo litológico. Analisou-se a diferença entre a variabilidade dos resultados e foi possível afirmar que há diferenças significativas entre a aplicação das diferentes metodologias.

**Palavras chave:** Rochas ornamentais, polimento, análise estatística, anova.

### **Abstract**

The technological evolution of the dimension stone sector is conditioned to the development of research and studies directed to its productive chain. Among the lines of research developed, there is the one that deals with the standardization of a laboratory scale polishing test using the Dimension Stone Polishing Simulator (S-PRO) for modeling the industrial process. Such test requires a specific methodology for the collection of the product quality results after polishing, measured by the gloss on the slab surface. Therefore, in this work, three different methodologies for sampling the gloss data in the process of polishing stones with the use of a simulator were statistically analyzed, in order to compare them. The methodology used was based on the repeatability of the test on ten samples of the same lithological type. The difference between the variability of the results was analyzed and it was possible to state that there are significant differences between the applications of the different methodologies.

**Key words:** Dimension stone, polishing, statistical analysis, anova.

## 1. Introdução

O processo de polimento de rochas ornamentais é uma das principais fases da cadeia produtiva do setor devido, principalmente, à considerável agregação de valor ao produto nessa etapa. Atualmente o setor conta com equipamentos com capacidade tecnológica que permitem um controle mais robusto do processo, principalmente quanto à sensível seleção de variáveis operacionais que influenciam nos custos e nos resultados de qualidade dos produtos e quanto à capacidade de geração e compilação de um grande volume de informações. Porém, é importante que se faça uso de ferramentas estatísticas que possam auxiliar na análise dessas muitas informações obtidas, para que assim, as observações realizadas possam ter a confiabilidade necessária para eficientes inferências ao fenômeno investigado.

O Núcleo Regional do Espírito Santo do Centro de Tecnologia Mineral (NRES/CETEM-MCTI) desenvolve um importante papel na disseminação e aplicação do conhecimento científico no setor de rochas, agindo de encontro com práticas tecnológicas modernas que fortalecem a melhoria contínua dos processos.

O Simulador de Polimento de Rochas Ornamentais (S-PRO) locado no Centro de Tecnologia Mineral, Núcleo Regional do Espírito Santo, é um equipamento capaz de reproduzir em laboratório o polimento industrial de rochas, possibilitando a simulação de diversas rotinas operacionais para a determinação dos pontos ótimos do processo. A normatização da instrução de trabalho com esse equipamento é uma das formas de padronizar os testes de polimento para que sua reprodutibilidade seja garantida e seus resultados sejam refletidos no processo industrial.

Para análise de confiabilidade do procedimento, gráficos de controle são utilizados para monitorar o desempenho do processo de medição dos resultados. Estes gráficos determinam estatisticamente uma faixa denominada limites de controle, que é limitada por uma linha superior e uma linha inferior em torno da média. Dessa forma, é de suma importância uma eficiente coleta do parâmetro resposta nos ensaios, de modo que as informações obtidas com a análise estatística do processo tenham a confiabilidade necessária. Portanto, este trabalho analisa as diferentes metodologias propostas para amostragem dos resultados de brilho na superfície de um ladrilho polido no S-PRO através de um experimento de repetibilidade do processo.

## 2. Objetivo

Este trabalho tem como objetivo a comparação entre diferentes métodos de medição de brilho de chapas de rochas ornamentais polidas no Simulador de Polimento S-PRO. Tal análise será realizada através observação da variabilidade das medições do parâmetro resposta na análise da qualidade de chapas de rochas ornamentais polidas. Ou seja, determinar os limites de controle do processo e analisar a variância das medições do brilho resultante na chapa.

### 3. Materiais e Métodos

Para os ensaios de polimento, utilizou-se do Simulador de Polimento de Rochas Ornamentais (S-PRO), locado no Centro de Tecnologia Mineral Núcleo Regional do Espírito Santo (FIGURA X). Os testes foram realizados em um material denominado comercialmente de Cinza Corumbá que, de acordo com o Atlas de Rochas Ornamentais do Estado do Espírito Santo, é classificado petrograficamente como um Biotita Monzogranito (Sardou Filho et al., 2013).

Os ensaios de polimentos foram executados seguindo a repetibilidade dos mesmos parâmetros operacionais em 10 amostras do material escolhido (ladrilhos com dimensões de 60x60 cm). Ao final das etapas de polimento, as amostras secaram por 24 horas para que os dados do parâmetro resposta brilho fossem coletados. Para isso, utilizou-se um medidor de brilho Glossmeter micro-TRI-gloss da marca BYK-Gardner. A unidade de medição de brilho é o *Gloss Unit* (GU) e para esse trabalho foram usados os resultados da incidência em 20° com base nas diretrizes da norma ASTM D523-14 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2018).

As três metodologias utilizadas se baseiam em investigações já realizadas em trabalhos anteriores que determinam a melhor região na superfície do ladrilho para coleta da intensidade do brilho, uma área retangular com dimensão de 10 x 6 cm (Ponciano e Silveira, 2019). O primeiro método usado, denominado de Aleatório, consistiu na coleta de 15 pontos de brilho sem nenhuma ordem. No segundo método, denominado de Organizado, a coleta ocorreu em uma ordem padrão, contando também com 15 pontos. O terceiro método, denominado de Sistemático, consistiu na coleta de 5 pontos de brilho em cada uma das 15 subdivisões com área de 4cm<sup>2</sup>. Os 5 pontos foram usados para determinação da média resultante em cada subdivisão, portanto, com um número n de medições igual aos demais métodos (n=15). O esquema detalhado das metodologias de medição pode ser observado na Figura 1. A medição dos resultados com medidor de brilho e o gabarito proposto podem ser vistos na Figura 2.

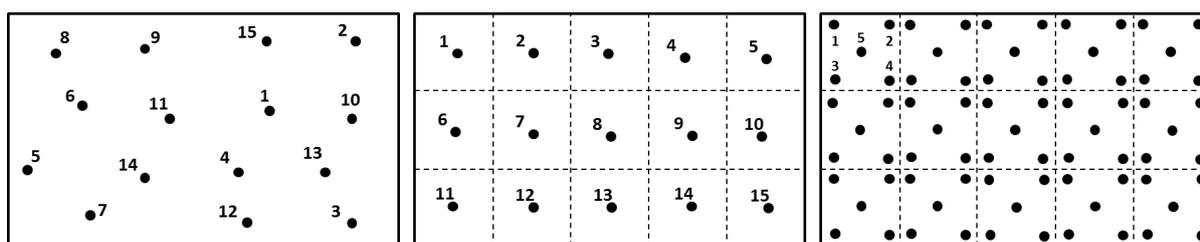


Figura 1. Esquema de coleta do brilho. Método Aleatório, Organizado e Sistemático.



Figura 2. Coleta do brilho com o medidor e área amostrada.

As análises estatísticas usadas foram: o teste Shapiro-Wilk para se conferir a normalidade da distribuição; os gráficos de controle com os limites  $3\sigma$  para a média dos grupos e para a variação dentro das amostras (OLIVEIRA, 2013); e a análise de variância (ANOVA) com a hipótese de haver diferença significativa entre os grupos (Montgomery, 2017).

#### 4. Resultados e Discussões

Primeiramente, o teste de normalidade conduzido mostrou que os dados seguem a distribuição normal e, portanto, são passíveis de serem analisados com as ferramentas propostas (Teste Shapiro-Wilk:  $p=0,44$ ). Na Tabela 1, está apresentado o resumo da média de cada amostra polida de cada grupo, com seus respectivos limites de controle definidos. Na Figura 3 é possível analisar os gráficos com os limites de controle para a média dos resultados e na Figura 4 para a variabilidade dentro das amostras.

Tabela 1. Resultados de brilho (em *Gloss Unit* - GU) de cada amostra das três metodologias.

Métodos	Amostras										Média	Desv. Pad.	Limite Superior	Limite Inferior
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
Aleatório	75,8	80,2	82,3	82,1	82,9	78,7	77,7	78,3	80,2	83,0	80,1	2,5	82,5	77,7
Organizado	79,4	77,1	80,9	80,6	81,8	78,7	77,7	78,9	80,2	80,0	79,5	1,5	81,0	78,1
Sistemático	76,9	77,2	77,8	78,7	78,3	74,5	73,3	74,7	75,7	79,6	76,7	2,1	78,7	74,7

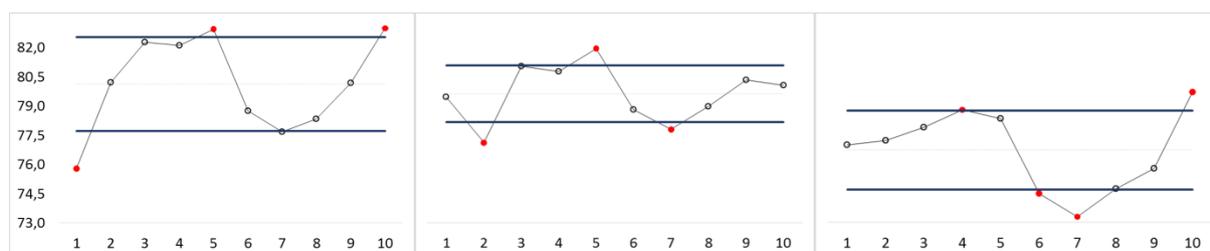


Figura 3. Gráficos de controle para a média dos resultados de brilho.

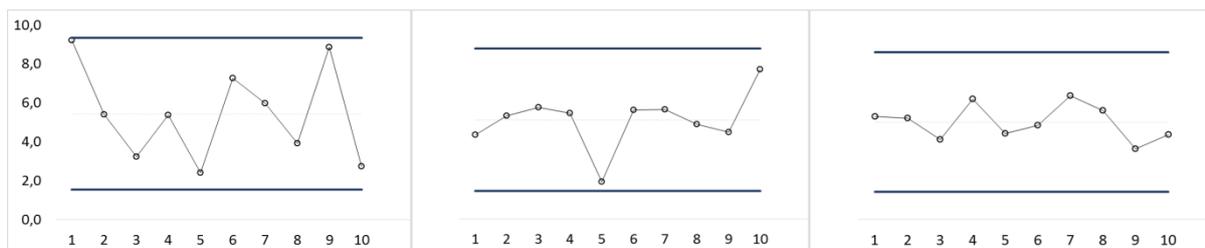


Figura 4. Gráficos de controle para a variabilidade dos resultados dentro de cada amostra.

Pode-se notar, a partir da análise da Figura 4, que o método Aleatório resulta em uma maior dispersão das medidas. A diferença entre os resultados pode ser também observada através de um gráfico de distribuição normal, Figura 5. Graticamente as diferenças podem ser observadas, porém, é necessário analisar a variância dos dados através de um teste estatístico para se concluir se há diferença realmente significativa nas médias (Tabela 2).

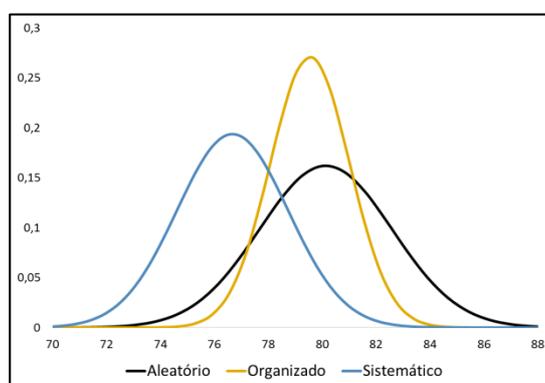


Figura 5. Distribuição normal dos resultados de cada método.

Tabela 2. Análise de variância.

Efeito	Soma dos Quadrados	g.l.	Quadrado Médio	teste F	p
Interseção	186193,2739	1	186193,274	44809,847	0,000
Método	68,51303747	2	34,257	8,244	0,002
Erro	112,1900379	27	4,155		

O valor p menor que 0,05 é a evidência necessária para se rejeitar a hipótese nula de que não há diferenças significativas entre os valores das médias. Mostrando que a padronização desse procedimento de coleta dos resultados de brilho é necessária para o estabelecimento um ensaio confiável e replicável.

## 5. Conclusão

Tendo em vista a adequação de práticas de pesquisa e desenvolvimento no setor de rochas ornamentais, a utilização dos recursos científicos é de importância ímpar para a evolução tecnológica da cadeira produtiva. O ensaio de polimento de rochas é uma etapa desse processo, servindo como base para a utilização de novos

recursos, desenvolvimento de novos insumos e rotinas operacionais nessa etapa do beneficiamento do produto. Este trabalho serve de base para a adoção de metodologias laboratoriais que tenham confiabilidade estatística e consigam representar os processos industriais com eficiência. Nele, pôde se observar que diferentes formas de execução da coleta dos resultados de qualidade têm resultados significativamente diferentes, mostrando assim a importância de se adotar métodos sistemáticos para coleta desse parâmetro. Outro resultado relevante foi a definição dos limites de controle do processo através da repetibilidade dos experimentos. Eles refletem a variabilidade média dos resultados de brilho para este tipo litológico, e pode ser um importante índice para o controle do processo industrial.

## 6. Agradecimentos

Agradeço ao CETEM e sua equipe técnica por toda colaboração e ao CNPq pela bolsa concedida (Processo 301592/2020-9).

## 7. Referências Bibliográficas

American Society for Testing and Materials. **ASTM D523-14**. Standard Test Method for Specular Gloss, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018.

MONTGOMERY, D. C. **Controle estatístico da qualidade**. Tradução e revisão técnica Ana Maria Lima de Farias, Vera Regina Lima de Farias e Flores. 7. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

OLIVEIRA et al., **Manual para elaboração de cartas de controle para monitoramento de processos de medição quantitativos em laboratórios de ensaio**. Disponível em: [http://redsang.ial.sp.gov.br/site/docs\\_leis/pd/pd11.pdf](http://redsang.ial.sp.gov.br/site/docs_leis/pd/pd11.pdf). São Paulo, SP. Acesso em: 11 set. 2020.

PONCIANO, V. M. & SILVEIRA, L.L.L. Estudos pré-normativos para o ensaio de polimento de rochas ornamentais. In: **VIII Jornada do Programa de Capacitação Institucional**, Centro de Tecnologia Mineral – CETEM. Rio de Janeiro, Resumo Expandido, 2019.

SARDOU FILHO, R.; MATOS, G. M. M.; MENDES, V. A.; IZA, E. R. H de F. **Atlas de Rochas Ornamentais do Espírito Santo**. Projeto Geologia e Recursos Minerais do Estado do Espírito Santo. Escala 1:400.000. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais – Serviço Geológico do Brasil, CPRM: Brasília-DF. 2013.

# **Estudos de tecnologias hidrometalúrgicas para minérios de terras-raras: Lixiviação acética de carbonatos presentes em minérios carbonatíticos**

## **Studies of hydrometallurgical technologies for rare earth ores: Acetic leaching of carbonates present in carbonatitic ores**

**Willen Rodrigues Braz da Silva**  
Bolsista PCI, Téc. Químico.

**Marisa Nascimento**  
Supervisora, Eng. Química, D.Sc.

### **Resumo**

O presente trabalho visa analisar a viabilidade da lixiviação com ácido acético para a remoção prévia de carbonatos nas amostras de minério carbonatítico, importante ocorrência de terras raras no Brasil e que são atualmente processados para produção nióbio, ficando atento taxas de perda das espécies nióbio e fosfato (como representante das terras raras) durante o desenvolvimento experimental. O processo hidrometalúrgico escolhido foi a lixiviação acética. Foram feitos 16 testes no qual houve variação de parâmetros como temperatura, tempo de lixiviação, proporção sólido-liquído e concentração do ácido. Os resultados apontam que a lixiviação acética pode extrair carbonatos em geral nesse tipo de amostra, com efetiva seletividade, lixiviando pouco ou nenhuma quantidade das espécies de nióbio e fosfatos. No entanto mais testes devem ser realizados com objetivo de otimizar a rota.

**Palavras chave:** lixiviação, carbonatos, ácido acético.

### **Abstract**

The present work aims to analyze the feasibility of leaching with acetic acid for previous removal of carbonates in the samples of carbonatitic ore, an important occurrence of rare earths in Brazil and which are currently processed for niobium production, paying attention to the loss rates of the niobium and phosphate species (as a representative of rare earths) during experimental development. The hydrometallurgical process chosen was acetic leaching. 16 tests were carried out in which there was variation in parameters such as temperature, leaching time, solid-liquid ratio and acid concentration. The results indicate that acetic leaching can extract carbonates in general in this type of sample, with effective selectivity, leaching little or no quantity of the niobium and phosphate species. However more tests must be carried out in order to optimize the route.

**Key words:** leaching, carbonates, acetic acid.

## **1. Introdução**

Os processos de concentração mineral como a flotação são utilizados largamente para a remoção de fases minerais contendo carbonatos tais como calcita e dolomita de concentrados minerais para a produção de fosfato e nióbio. A aplicação dessa técnica sobre minérios contendo carbonatos pode ser bastante efetiva se a liberação das fases for garantida. Com o empobrecimento de fases de fosfato e o aumento gradativo dos teores de carbonatos nesses minérios, a operação de flotação vem enfrentando desafios técnicos para garantir teores economicamente desejáveis de fosfato e de seus contaminantes, o que pode acarretar em aumento dos custos de produção e na redução da qualidade dos produtos (ABOUZEID, 2008; ZHANG et al., 2009).

Operações unitárias de metalurgia extrativa como a lixiviação seletiva podem ser utilizadas como alternativa para a retirada dos carbonatos em circuitos de processamento mineral (ABOUZEID, 2008; PTÁČEK, 2016).

O uso de ácidos orgânicos para lixiviação de carbonatos parece ser mais promissor em termos de seletividade que os ácidos inorgânicos. Além disso, outras vantagens são apresentadas como a degradação mais amigável para o ambiente e menor poder corrosivo. No entanto, há de se considerar um estudo mais detalhado sobre os custos do processo (GHARABAGHI et al., 2010).

## **2. Objetivos**

Analisar a eficiência e os diferentes efeitos dos parâmetros variados na lixiviação acética na extração de carbonatos em uma amostra de minério carbonatítico brasileiro e a seletividade desse processo frente ao nióbio e fosfatos (representantes das terras raras) presentes na amostra.

## **3. Material e Métodos**

A amostra recebida foi homogeneizada e seca em estufa a 105°C por 24 horas. Posteriormente foi mantida em dessecador até a realização de cada ensaio. Os principais parâmetros estudados foram, a concentração do agente lixiviante (Conc.), razão líquido-sólido (L/S), temperatura reacional (T) e tempo de lixiviação (t). A velocidade de agitação da reação não foi investigada nesse estudo e foi mantida em 200 RPM para todos os testes. As condições reacionais foram descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições reacionais dos testes de lixiviação com ácido acético.

Ensaio	T(°C)	t(min.)	L/S	[CH <sub>3</sub> COOH] (%m/m)	Ensaio	T(°C)	t(min.)	L/S	[CH <sub>3</sub> COOH] (%m/m)
HAC-1	25	30	10	5	HAC-10	25	30	20	5
HAC-2	30	30	10	5	HAC-11	25	30	30	5
HAC-3	35	30	10	5	HAC-12	25	30	40	5
HAC-4	40	30	10	5	HAC-13	25	30	10	2
HAC-5	25	20	10	5	HAC-14	25	30	10	8
HAC-7	25	40	10	5	HAC-15	25	30	10	11
HAC-8	25	50	10	5	HAC-16	25	30	10	14
HAC-9	25	30	5	5	HAC-17	25	30	10	16
					HAC-18	25	30	10	50

Os ensaios foram realizados em reator de vidro borossilicato. A temperatura do sistema reacional foi monitorada e controlada durante todo o procedimento com um controlador de temperatura acoplado a uma chapa de aquecimento e agitação, ambos da marca IKA. O pH reacional foi monitorado utilizando um medidor de pH da marca Analion.

A adição do agente lixiviante foi realizada por uma bureta munida de torneira acoplada a um tubo de dosagem que leva o reagente até o interior da mistura reacional.

Uma massa determinada de amostra foi adicionada ao reator com a quantidade de água deionizada desejada. A mistura de minério e água foi aquecida até atingimento da temperatura estipulada para cada teste. O volume de agente lixiviante foi então adicionado à mistura, que estava sob agitação, de forma a obedecer a concentração e razão L/S finais estipuladas em cada teste, sendo imediatamente o tempo reacional acionado. A razão L/S e a concentração de agente lixiviante foram obedecidas mantendo o volume de solução final lixiviante de 800 mL e variando-se a massa de amostra e volume de agente lixiviante adicionada ao reator.

Após o término da reação a mistura reacional foi resfriada à temperatura ambiente, filtrada em funil de Büchner e lavada com um mesmo volume de 200 mL de água deionizada para todos os testes. As águas de lavagem foram recolhidas e armazenadas. Alíquotas dos licores e resíduos sólidos resultantes dos testes de lixiviação foram recolhidas para análise química quantitativa.

As análises químicas, da amostra de minério original e resíduos de lixiviação, foram realizadas por Fluorescência de Raios-X - FRX.

#### 4. Resultados e Discussões

Na Tabela 2 se encontra a análise quantitativa por FRX da amostra original (mãe).

Tabela 2. Resultados de FRX da amostra original (% m/m).

ID Amostra	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>Amostra mãe</b> (%)	1,85	16,62	3,38	22,25	3,82	5,98	10,76	3,04

Na Tabela 3 estão os resultados de extração dos resíduos através do FRX. Os resultados foram expressos em percentual de extração de carbonatos que são representados pelos dados de CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO. As espécies de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram monitoradas para avaliar sua perda durante a lixiviação, visto que são espécies de interesse na amostra.

Tabela 3. Percentual de extração para os testes de lixiviação com CH<sub>3</sub>COOH, obtidos através dos resultados de FRX.

	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>HAc-1</b>	44,76	0,63	2,60	6,45	0,00
<b>HAc-2</b>	47,58	0,90	3,34	7,80	0,00
<b>HAc-3</b>	47,08	1,46	4,68	6,64	0,02
<b>HAc-4</b>	45,34	1,03	5,00	7,62	0,00
<b>HAc-5</b>	48,36	0,29	1,74	11,57	0,00
<b>HAc-7</b>	46,55	2,03	1,89	12,65	0,00
<b>HAc-8</b>	46,56	1,45	2,50	9,85	0,00
<b>HAc-9</b>	37,35	0,00	1,80	4,65	0,00
<b>HAc-10</b>	51,12	1,79	5,18	9,28	0,00
<b>HAc-11</b>	51,17	0,18	5,58	7,51	0,00
<b>HAc-12</b>	55,65	5,06	13,39	8,85	4,91
<b>HAc-13</b>	33,13	0,33	3,30	5,73	0,00
<b>HAc-14</b>	46,30	2,26	3,66	12,39	2,14
<b>HAc-15</b>	48,75	0,85	3,80	11,36	0,04
<b>HAc-16</b>	49,42	1,10	4,73	9,78	0,00
<b>HAc-17</b>	50,59	0,51	4,64	8,77	0,00
<b>HAc-18</b>	49,27	1,02	4,44	8,60	0,00

Observando os resultados das análises das taxas de extração de CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> correspondentes aos testes HAC-1 até HAC-4, mostra que mesmo sob variação de temperatura de 25°C até 40°C não houve variação significativa na extração de CaO (entre 44 e 45% de extração). Praticamente nenhum P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se mostrou solubilizado. Assim, os demais ensaios foram realizados à temperatura ambiente.

Ainda analisando os testes de variação de temperatura (HAC-1 até Hac-4), todos os resíduos sólidos finais de lixiviação apresentaram resultados de perda de massa semelhantes, por volta de 20%, junto a isso observou-se uma queda maior no teor de cálcio na amostra, que de 22,5% foi de 15,3% até 14,8% nesses ensaios, concomitante ao aumento no percentual de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO que de 10,76% foi para 13,4% para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e de 5,98% foi para 7,28% para MgO. Para as espécies de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ocorreu uma concentração de 0,47% até 0,52% em seus teores na amostra.

Ao colocar sob comparação as taxas de extração para as espécies CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, dos ensaios com variação de tempo de reação, ou seja, os testes HAC-1, HAC-5, HAC-7 e HAC-8, o tempo reacional variou entre 20 e 50 minutos. Foi observado que houve pouca influência do tempo de reação na taxa de extração das espécies na amostra, a maior variação ocorreu no Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que mostrou variação de 7% de extração com a mudança de tempo de reação. O percentual de extração de CaO variou entre 44-49%, MgO entre 1-3 % e para Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entre 6 e 13%. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mostraram percentuais de extração próximo a nulo.

Ao analisar a variação dos teores das espécies nas amostras sólidas finais dos ensaios com variação de tempo reacional (HAC-1, HAC-5, HAC-7 e HAC-8), observou-se queda apenas nos teores de CaO que de 22,5% variou entre 14,49% e 15,30%, para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> houve leve aumento nos seus teores. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> passou de 10,76% para valores entre 13,31 e 13,53%, MgO de 5,98% para 7,25-7,41%, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 3,04% para 3,34-3,54% enquanto que P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> passou de 1,85% para 2,34-2,37%.

Em relação aos testes de variação da relação entre o volume da solução lixiviante e a massa de concentrado - L/S (HAC-1, HAC-9, HAC-10, HAC-11 e HAC-12 cuja proporção L/S variou de 5/1 até 40/1), foi possível observar que a alteração das proporções ao longo dos ensaios teve efeito no percentual de extração das espécies, fazendo essas taxas variarem entre 5% e 18%. A espécie que mais sofreu influência dessa variável modificada foi o CaO que no decorrer dos testes cresceu em extração 18%, seguido do MgO que variou perto de 12%. O Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chegou a variar até 10%, quanto ao Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ele teve uma variação de 5%. Diferentes proporções L/S não mostraram influenciar no percentual de extração de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

O teor de CaO respondeu melhor a mudança na proporção L/S. Mostrando queda considerável no teor principalmente na proporção 20/1 (HAC-10), cerca de 9%, indo na contramão das outras espécies representativas de carbonatos, o MgO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que tiveram seu teor aumentado levemente, num máximo de 2%.

Utilizando os testes HAC-1, HAC-13, HAC-14, HAC-15, HAC-16, HAC-17 e HAC-18 e as espécies CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como indicadores podemos avaliar o efeito da variação de concentração de ácido acético (variadas entre 2-50% m/m) na amostra mineral. Foi observado que a concentração de ácido definitivamente influencia na taxa de extração, causando maior impacto na extração de CaO que variou entre 33-50%, houve um efeito

semelhante na extração de  $Nb_2O_5$  que mostrou variação de 5,73-12,39%. As outras espécies não mostraram uma alteração tão proeminente em seus percentuais de extração, com  $MgO$  variando minimamente e  $Fe_2O_3$  junto a  $P_2O_5$  se mostrando praticamente não sendo lixiviados. A perda de massa durante os testes de variação de contração de ácido foi semelhante, assim como os teores obtidos das lixiviações desses ensaios. Mostrando queda nos teores de  $CaO$  de até 8,1% dentro dessa bateria de ensaios. Nos teores de  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $P_2O_5$  e  $Nb_2O_5$  ocorreu aumento de no máximo 3%.

## 5. Conclusão

O intuito desse trabalho foi verificar a viabilidade da utilização de lixiviação acética na amostra, utilizando condições de trabalho descritas na literatura. A partir das variáveis e escalas utilizadas observamos que o tempo de reação e temperatura reacional não apresentam viés seletivo, ao ser observado isso a temperatura ambiente foi adotada no resto dos ensaios. Já a proporção L/S e concentração de ácido se mostram boas variáveis seletivas para calcita, podendo ser desenvolvidas. Os resultados mostram que a concentração mais indicada nas dadas condições ideais seria de 8% de ácido, sendo provável revelar resultados mais seletivos para  $CaO$ . De um modo geral a lixiviação acética se mostrou mais inclinada na extração de carbonatos de cálcio, representado pelos teores extraídos de  $CaO$ , em todos os parâmetros, e menos propícia na extração de siderita e dolomita. O ácido acético também mostrou baixa tendência para lixiviar as espécies de nióbio, pois o percentual de extração de  $Nb_2O_5$  não ultrapassou 13%, menos ainda para  $P_2O_5$  que não mostrou valores significativos de extração. O teste que apresentou melhor performance tendo em vista a necessidade de extração de  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$  e retenção de  $P_2O_5$  e  $Nb_2O_5$  é o ensaio HAC-11, restando avaliar os prós e contras de empregar essas condições em larga escala. Embora a lixiviação acética já tenha conseguido apresentar resultado em termos de remoção de carbonatos, como buscado nesse trabalho, se faz necessário novos testes com objetivo de otimizar a rota.

## 6. Agradecimentos

Agradeço 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

- ABOUZEID, A.Z.M., Physical and thermal treatment of phosphate ores - An overview. *Int. J. Miner. Process.* 85, 2008, 59-84.
- ZHANG, F., ZHANG, W., MA, W. *The Chemical Fertilizer Industry in China*. International Fertilizer Industry Association, Paris, 2009.
- PTÁČEK, P. *Mining and Beneficiation of Phosphate Ore*, in: *Apatites and Their Synthetic Analogues*. InTech Open, Czech Republic, 2016.
- GHARABAGHI, M., IRANNAJAD, M., NOAPARAST, M. *A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching*, Hydrometallurgy. Elsevier, 2010.