

XIII Jornada PCI

ANAIS

17 e 18 de dezembro de 2024

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral
Rio de Janeiro - RJ

CETEM
CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÃO

GOVERNO FEDERAL
BRASIL
UNIÃO E RECONSTRUÇÃO

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Luiz Inácio Lula da Silva

Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÕES

Luciana Santos

Ministra de Estado

Luis Manuel Rebelo Fernandes

Secretário-Executivo

Isa Assef dos Santos

Subsecretária de Unidades de Pesquisas e Organizações Sociais

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Silvia Cristina Alves França

Diretora

Maurício Moutinho da Silva

Coordenador de Administração - COADM

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Coordenadora de Planejamento, Gestão e Inovação - COPGI

Paulo Fernando Almeida Braga

Coordenador de Processamento e Tecnologias Minerais - COPTM

Marisa Nascimento

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA

Leonardo Luiz Lyrio da Silveira

Coordenador de Rochas Ornamentais - CORON

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Minerais - COAMI

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

ANAIS

**XIII JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO
INSTITUCIONAL**

Inovação para a Competitividade da Indústria Mineral

Rio de Janeiro, 17 e 18 de dezembro de 2024.

Copyright © 2024 CETEM/MCTI

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

COMISSÃO DA XIII JORNADA DO PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO INSTITUCIONAL

Organizador e Editor

Otávio da Fonseca Martins Gomes

Comissão PCI/CETEM

Otávio da Fonseca Martins Gomes - Coordenador

Ysrael Marrero Vera - Membro

Andrey Linhares Bezerra de Oliveira - Membro

Fabio Giusti Azevedo de Britto - Membro

Herywelton Antônio Vilela da Mata - Membro

COMISSÃO AVALIADORA EXTERNA

Antonieta Middea – CETEM

Caroline Brigido – CETEM

Fabiano Faulstich – Museu Nacional/UFRJ

Gabriel Barrios – Metalmat/UFRJ

DIGITAÇÃO

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

EDITORIAÇÃO

Valéria Cristina de Souza

ARTE GRÁFICA

André Luiz Costa Alves

Informações:

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Av. Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ

Homepage: <https://www.gov.br/cetem/pt-br>

Visite-nos em <https://www.gov.br/cetem/pt-br/assuntos/repositorio-mineralis-e-biblioteca>.

CIP – Catalogação na Publicação

J82

Jornada do Programa de Capacitação Institucional (13: 2024: Rio de Janeiro, RJ)
Anais da XIII Jornada do Programa de Capacitação Institucional [recurso
eletrônico] / Otávio da Fonseca Martins Gomes (Coord.). — Rio de Janeiro:
CETEM/MCTI, 2024.
222 p.
ISBN 978-65-5919-073-7

1. Ciência e tecnologia. 2. Pesquisa. I. Centro de Tecnologia Mineral.
II. Gomes, Otávio da Fonseca (Coord.). III. Título.

CDD 509.81

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

APRESENTAÇÃO

A Jornada do Programa de Capacitação Institucional (JPCI) do CETEM tem como objetivo apresentar e divulgar, à comunidade científica, aos parceiros e empresas os projetos em desenvolvimento pelos pesquisadores do Programa. O CETEM realizou, nos dias 17 e 18 de dezembro, no auditório Prof. Roberto Villas Boas, a XIII Jornada do Programa de Capacitação Institucional (PCI) e ora apresentamos os Anais do evento. O evento teve início às 9h, com a abertura da Diretora do CETEM, Dra. Sílvia França, com a apresentação da comissão de avaliação.

Durante o evento, bolsistas do programa, que desenvolvem projetos sob a supervisão de pesquisadores do CETEM, tanto na sede da instituição, no Rio de Janeiro, quanto no Núcleo Regional do Espírito Santo, em Cachoeiro de Itapemirim, apresentaram 36 trabalhos orais científicos e/ou tecnológicos abrangendo as mais diversas áreas do conhecimento relacionadas ao tratamento, beneficiamento e caracterização química e mineralógica de minérios e de rejeitos da mineração, hidrometalurgia e bioprocessos, diagnósticos da mineração (avaliação do ciclo de vida e toxicologia), tecnologias ambientais e tecnologias para o desenvolvimento sustentável. O evento foi realizado de forma presencial. As apresentações estão disponíveis no canal do CETEM do YouTube.

Uma comissão de avaliação foi composta por: Dra. Antonieta Middea (CETEM), Dra. Caroline Brigido (CETEM), Prof. Fabiano Faulstich (Museu Nacional/UFRJ) e Dr. Gabriel Barrios (Metalmat/UFRJ), selecionou cinco destaques:

Destaque Científico: Anne Caroline da Silva Rocha pela apresentação do trabalho *"Obtenção de hidrogéis à base de halloysita modificada com hidroxiapatita com potencial aplicação em sistemas para regeneração óssea"*, sob supervisão do Dr. Luiz Carlos Bertolino.

Destaque Tecnológico: Felipe Emerson André Alves pela apresentação do trabalho *"Aplicação de Microfluorescência de Raios X na determinação da distribuição de elementos críticos, mineralogia modal e textura de minérios: um estudo de caso com amostra de minério aurífero com elementos críticos associados"*, sob supervisão do Dr. Reiner Neumann.

Destaque Graduado: Thainá de Lima Farinchon pela apresentação do trabalho *"Monitoramento longitudinal da contaminação de peixes por mercúrio e avaliação de riscos à saúde humana por ingestão de pescado contaminado"*, sob supervisão da Dra. Zuleica Castilhos.

Destaque Técnico: Luciana Neves Rodrigues pela apresentação do trabalho *"Avaliação da incorporação de halloysita com óleo de copaíba em matriz de poli(ácido lático) para obtenção de embalagens ativas"*, sob supervisão do Dr. Luiz Carlos Bertolino.

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

Sílvia Cristina Alves França
Diretora do CETEM

Otávio da Fonseca Martins Gomes
Coordenador PCI/CETEM

SUMÁRIO

Operações de agregação e desaguamento visando o aumento de eficiência na filtragem e reuso de água de processo	7
Agatha Ramos Berçacola	
Obtenção de hidrogéis a base de halloysita modificada com hidroxiapatita com potencial aplicação em sistemas para regeneração óssea	11
Anne Caroline da Silva Rocha	
Caracterização mineralógica de minério de lítio montebrasítico da mina da Argemela, Portugal, utilizando as técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura	19
Ariane Felix Coelho Azevedo	
Avaliação de estratégias para eliminação de boro utilizado em fusões de amostras geológicas para determinação elementar por técnicas espectrométricas	25
Brenda da Silva Pissurno	
Tempos de saturação e secagem para a determinação de absorção de água em rochas ornamentais	28
Bruno Filgueiras Conde Piacesi	
Avaliação do impacto ambiental gerado por resíduos provenientes da indústria mineral: Foco em nanopartículas	31
Cristina Lúcia Silveira Sisinno	
Preparação de amostras para caracterização mineralógica e tecnológica dos minérios de lítio pegmatíticos	38
Edivaldo da Conceição Silva	
Uma abordagem da dinâmica de sistemas aplicada na cadeia de valor dos resíduos eletroeletrônicos no Brasil	41
Emmanuelle Soares de Carvalho Freitas	
Aplicação de microfluorescência de raios X na determinação da distribuição de elementos críticos, mineralogia modal e textura de minérios: um estudo de caso com amostra de minério aurífero com elementos críticos associados	49
Felipe Emerson André Alves	
Determinação analítica de coagulante e de coletor catiônico e suas interações na recirculação de água de processo	57
Filipe Vasconcelos de Oliveira	
Desenvolvimento de rota hidrometalúrgica para recuperação de níquel e cobalto empregando ácidos orgânicos	64
Flávio de Almeida Lemos	
Caracterização química de amostras geológicas por fluorescência de raios-X	70
Gabriel Delier Santos da Silva	
Utilização de rochas ornamentais ricas em minerais potássicos como fonte alternativa de insumo agrícola via rochagem	73
Guilherme de Resende Camara	
Digestão de amostras minerais para caracterização química por técnicas espectrométricas	81
Guilherme Vieira Vaz	
A influência da bio-oxidação de um concentrado de flotação como etapa pré-oxidativa para a cianetação de metais preciosos	86
Isabella Teixeira Ribeiro de Oliveira	
Educação ambiental em territórios com mineração: Abordagem ecossistêmica. O uso da infografia como ferramenta de educação ambiental e popularização da ciência	93
João Marcelo Quintiliano Ramos	
Mercado de lítio no Brasil: Uma visão sobre as importações e exportações de produtos e concentradas minerais	100
João Marcos Silva Rosendo dos Santos	
Caracterização de amostras geológicas por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS)	104
João Vitor dos Anjos de Alcântara	

Caracterização dos finos do beneficiamento de rochas ornamentais (FiBRO) e de argilas para fabricação de cerâmica de revestimento Kayrone Marvila de Almeida	108
Produção de lítio e o desenvolvimento sustentável do Vale do Jequitinhonha Layza da Rocha Soares	114
Estudo da interação de cátions com a MOF UiO-66 por modelagem molecular para aplicação em membranas seletivas para lítio Letícia Maia Prates	121
Determinação de FeO e Fe₂O₃ total em amostras de minério de ferro por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda Lilian Irene Dias da Silva	129
Desafios e ajustes no simulador de desgaste de pérolas diamantadas Luan Lamon Machado	136
Tecnologias aplicadas à recuperação de material a partir de REEE Luciana Silva Contador	143
Avaliação da incorporação de halloysita modificada com óleo de copaíba em matriz de poli(ácido láctico) para obtenção de embalagens ativas Luciana Neves Rodrigues	150
Avaliação de diferentes espumantes na distribuição do tamanho de bolhas do processo de flotação por meio dos softwares ImageJ e Anglo Platinum Bubble Size - APBS Luiz Felipe Alves dos Santos	154
Avaliação da absorção de água e métodos de medição no Gnaisse Facoidal: a primeira “Pedra do Patrimônio” brasileira Marcelle Lemos Amorim de Cerqueda	161
Digestão de amostras minerais para caracterização química por técnicas eséctrométricas Mariana Mello Santos Cerveira Pereira	168
Avaliação do potencial de solubilização de potássio em resíduos de ardósia por microrganismos Mariana Ruiz Frazão do Nascimento	174
Comparação da determinação de perda ao fogo por analisador termogravimétrico e forno-mufla Matheus Rodrigues Muniz	181
Caracterização de amostras geológicas por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) Pedro Bispo dos Santos Junior	185
Monitoramento longitudinal da contaminação de peixes por mercúrio e avaliação de riscos à saúde humana por ingestão de pescado contaminado Thainá de Lima Farinchon	188
Avaliação do efeito do pH na separação por flotação entre calcopirita e pirita em um minério sulfetado de cobre Thalia Lopes de Sousa	195
Validação de metodologias em química analítica de amostras minerais Viviane Maia Teixeira	202
Análise isotópica de mercúrio como ferramenta para compreensão de fontes antropogênicas na contaminação ambiental Yan Ribeiro de Almeida Fernandes	209
Ensaio de concentração de sulfetos por flotação de um minério de Carajas no estado do Pará Yuri Soares da Conceição	216

Operações de agregação e desaguamento visando o aumento de eficiência na filtração e reuso de água de processo

Aggregation and dewatering operations aimed at increasing efficiency in the filtration and reuse of process water

Agatha Ramos Berçacola

Bolsista PCI, Técnica em Química D.Sc.

Neanderson Galvão

Supervisor, Engenheiro Ambiental, D.Sc.

Silvia França

Supervisora, Engenheira química, D. Sc.

Resumo

A filtração é um processo de separação de sólidos de uma suspensão, em que a fase aquosa (filtrado) flui por um meio poroso (filtrante), retendo a fase sólida (torta). Existem dois tipos: por gravidade (com pressão hidrostática) e sob pressão ou a vácuo, neste caso foi usado o processo a vácuo. A polpa é vertida no filtro e separada em uma torta (parte sólida), para medir a espessura e umidade, e parte líquida, onde se mede turbidez e condutividade. Com o objetivo de comparar os resultados das amostras de rejeitos de minério de ferro nas frações arenosa e ultrafina, fez-se o procedimento e obteve-se diferenças principalmente em turbidez, condutividade e quantidade de água de processo.

Palavras-chave: Filtra-test, polpa, torta, umidade da torta.

Abstract

Filtration is a process that separates solids from a suspension, where the liquid (filtrate) passes through a porous medium (filter), accumulating the solid phase (cake). There are two types of filtration processes: gravity filtration (using hydrostatic pressure) and pressure or vacuum filtration; in this case, the vacuum process was used. The slurry is poured into the filter and separated into a pie (solid part), where thickness and moisture are measured, and a liquid part, where turbidity and conductivity are measured. The aim was to compare the results of the sandy and ultrafine samples, and differences were found mainly in turbidity, conductivity, and the amount of process water.

Keywords: Filter-test, slurry, cake, cake moisture.

1. Introdução

A filtração pode ser definida como um processo de separação de sólidos presentes em uma suspensão, na qual a fase líquida, denominada filtrado, é forçada a passar por um meio poroso, também conhecido como meio filtrante. Durante essa operação, a fase sólida, se acumula na superfície do meio poroso, formando uma torta. Quando o líquido atravessa o meio filtrante exclusivamente devido à pressão hidrostática, essa operação é conhecida como filtração por gravidade. Se uma pressão diferente da atmosférica for aplicada, o processo é denominado filtração sob pressão ou filtração a vácuo. Fatores como viscosidade, temperatura e densidade da polpa, além da espessura da torta e da velocidade média de escoamento, exercem influência significativa sobre a eficiência da filtração (FRANÇA et al., 2007). O teste de folha, ou *leaf test*, é um método de filtração realizado em escala de bancada. Esse ensaio requer equipamentos relativamente simples, de pequeno porte e de fácil montagem (FRANÇA et al., 2007). Para garantir resultados adequados, é fundamental elaborar um programa de ensaio que permita observar a ordem de grandeza do tempo necessário para a formação da torta, o desaguamento ou secagem, o nível de vácuo e a seleção do meio filtrante.

2. Objetivos

Avaliar a influência da granulometria da polpa na filtração, com base nas variáveis respostas: umidade, tempo de secagem e espessura da torta, condutividade e turbidez do filtrado.

3. Material e Métodos

3.1. Materiais e reagentes

Rejeitos de minério de ferro provenientes de usina de beneficiamento de minério de ferro em Itabira-MG: rejeito da deslamagem (ultrafino) e rejeito arenoso. Floculante: Praestol® 2640Z (2% m/m), com dosagem de 10g/t.

3.2. Metodologia

Os ensaios de filtração foram realizados para as amostras individuais de rejeitos arenoso e ultrafino e para uma mistura (*blend*) arenoso/ultrafino na proporção 80:20 em relação à massa de sólidos. Para fazer o *blend* foram utilizados 192,7g de amostra arenosa, 67g de ultrafina e 112,3 de água de processo, que corresponde à uma polpa com 65% de sólidos. O floculante foi adicionado em forma de solução na dosagem de 2 g/t, para em seguida ser filtrado a vácuo, marcando o tempo que a água desaparece da superfície. A espessura da torta foi medida com o auxílio de um paquímetro, em 5 pontos diferentes da superfície. Pesou-se um papel filtro e virou-se a torta no mesmo; a torta foi pesada úmida e seca. O filtrado foi analisado em termos de volume, turbidez e condutividade elétrica. Os procedimentos foram realizados em duplicata.

4. Resultados e Discussão

Serão apresentados os resultados de filtração para as amostras de rejeito arenoso (RA) e do *blend* de rejeitos (RB). A Tabela 1 apresenta os resultados de umidade das tortas para as diferentes amostras e características do filtrado, respectivamente. As fotos apresentadas nas Figuras 1(a) a 1(d) mostram o aspecto das tortas úmida e seca para os rejeitos arenoso e *blend* 80/20, respectivamente.

Tabela. Resultados dos parâmetros de filtração.

Rejeitos	Espessura da torta (mm)	Pressão final (mmHg)	Água de processo (mL)	Tempo de filtração (s)	Turbidez (NTU)	Condutividade (μs)	Umidade da torta (%)
RA1	11,86	21	90	26,2	250,7	345,5	13,09%
RA2	13,7	23	97	37	319,6	200,5	13,43%
RB1	13,3	23	40	40	59,5	301,9	13,92%
RB2	13,16	23,5	44	37	104	285,8	13,94%



Torta úmida (rejeito arenoso) (a)



Torta seca (rejeito arenoso) (b)



Torta úmida (*blend*) (c)



Torta seca (*blend*) (d)

Figura 1. Aspecto das tortas úmidas e secas para as diferentes amostras de rejeito.

Considerando que os ensaios foram realizados a uma pressão inicial de 25 mmHg e com a adição de 2 mL de floculante, é notória a diferença de turbidez e condutividade entre eles (Tabela 1); a amostra de *blend* gerou menor quantidade de filtrado, porém com valor menor de turbidez, o que permitirá a sua reutilização direta em outras etapas do processo. O tempo de secagem foi menor para a amostra arenosa, o que já era esperado devido ao leito mais poroso. A média da espessura das tortas formadas pelo *blend* foi maior, com valor de

13,25mm, enquanto que para o rejeito arenoso a espessura foi de 12,78mm. Quanto à umidade, o rejeito arenoso resultou numa torta menos úmida, com 13,25% de umidade, enquanto o *blend* teve um resultado de 13,93%, certamente devido à quantidade de partículas ultrafinas presentes na amostra.

5. Conclusão

Os ensaios de filtragem precisam ser aprimorados para que ocorra menor perda de carga durante o teste; há a necessidade de teste de novos meios filtrantes. O grande objetivo é permitir que os rejeitos sejam dispostos na forma seca (tortas), promovendo maior segurança à operação da usina.

6. Agradecimentos

Agradeço ao MCTI pela concessão da bolsa por meio do programa PCI/CETEM/MCTI; à supervisora Sílvia França e ao auxílio do pesquisador Neanderson Galvão, assim como ao CETEM pela infraestrutura. À Vale pelo apoio financeiro a este projeto.

7. Referências Bibliográficas

SAMPAIO, João Alves; FRANÇA, Sílvia Cristina Alves; BRAGA, Paulo Fernando Almeida. **Tratamento de minérios: práticas laboratoriais**. CETEM/MCT, 2007.

LUZ, Adão Benvindo da; SAMPAIO, João Alves; FRANÇA, Sílvia Cristina Alves. **Tratamento de minérios**, 6ª. Ed., CETEM/MCT, 2018.

Obtenção de hidrogéis a base de halloysita modificada com hidroxiapatita com potencial aplicação em sistemas para regeneração óssea

Obtaining hydrogels based on halloysite modified with hydroxyapatite with potential application in bone regeneration systems

Anne Caroline da Silva Rocha

Bolsista PCI, Licenciada em Química, D.Sc.

Luciana Neves Rodrigues

Bolsista PCI, Técnica em química.

Lívia Rodrigues de Menezes

Professora colaboradora, D.Sc.

Luiz Carlos Bertolino

Supervisor, Geólogo, D.Sc.

Resumo

O dano tecidual extenso e a falha de órgãos causam milhões de mortes, devido à incapacidade de regeneração natural. Em resposta, a engenharia de tecidos surgiu como uma área promissora, focada em desenvolver tratamentos avançados para regeneração de tecidos. Embora no setor de engenharia óssea a hidroxiapatita destaque-se amplamente por sua osteocondutividade, sua baixa dispersão e característica mais quebradiça limitam sua aplicação neste setor. Em contrapartida, a halloysita, com suas propriedades mecânicas superiores, é utilizada como reforço estrutural, e sua combinação com hidrogéis e hidroxiapatita visa melhorar as propriedades mecânicas e aliando as mesmas a boas propriedades biológicas. Os resultados obtidos pelos sistemas híbridos de Hallo e Hap indicam propriedades promissoras dos sistemas no campo da engenharia tecidual óssea.

Palavras-chave: hidrogel; halloysita; hidroxiapatita; regeneração óssea.

Abstract

Extensive tissue damage and organ failure cause millions of deaths due to the inability of natural regeneration. In response, tissue engineering has emerged as a promising area focused on developing advanced treatments for tissue repair and regeneration. Although in the bone engineering sector, hydroxyapatite (Hap) stands out widely for its osteoconductivity, its low dispersion and more brittle limit its application in this sector contrast, halloysite (Hallo), with its superior mechanical properties, is used as structural reinforcement, and its combination with hydrogels and hydroxyapatite aims to improve the mechanical properties and combine them with good biological properties. The results obtained by the hybrid systems of Hallo and Hap indicate promising properties of the systems in the field of bone tissue engineering.

Key words: hydrogel; halloysite; hydroxyapatite; bone regeneration.

1. Introdução

O dano de grandes regiões teciduais e a perda ou falha de órgãos ainda se encontram como a causa de milhões de mortes atualmente em nível mundial. Neste processo, a incapacidade de regeneração natural do corpo culmina em complicações que podem levar a danos permanentes ou até mesmo ao óbito (Zhao *et al.*, 2022). No tocante da engenharia de tecidos ósseos, destaca-se que este campo tem crescido rapidamente nos últimos anos, impulsionado pela alta prevalência de desordens e lesões ósseas, como a osteoporose, fraturas ósseas e defeitos ósseos causados por traumas ou doenças. Dessa forma, a demanda por soluções de engenharia de tecidos ósseos aumenta devido às limitações dos tratamentos tradicionais, como enxertos autólogos e alogênicos, que podem envolver problemas como rejeição imunológica e morbidade do local doador (Hawng; Lee, 2022).

Neste campo de aplicação, os hidrogéis ganham ainda mais destaque devido a sua capacidade de mimetizar a matriz extracelular dos tecidos humanos, sua porosidade intrínseca e sua elevada interação com os fluidos biológicos que tendem a gerar excelentes resultados no que tange a regeneração de tecidos. Além disso, outros materiais como a hidroxiapatita também têm sido explorados, especialmente por sua atividade osteocondutiva, o que a torna atrativa para aplicações em regeneração óssea. Contudo, sua baixa resistência mecânica limita o uso em aplicações que exigem alta durabilidade estrutural (Sharma *et al.*, 2023).

A halloysita, um outro componente de interesse, possui propriedades mecânicas superiores que a tornam uma excelente escolha para reforço estrutural em compósitos, sendo usada como carga de reforço em hidrogéis e outros materiais voltados para engenharia de tecidos (Boraei *et al.*, 2024). Assim, a combinação de hidrogéis com partículas de halloysita e hidroxiapatita visa otimizar tanto as propriedades mecânicas quanto as biológicas, potencializando a eficácia dos tratamentos regenerativos.

2. Objetivos

O objetivo do estudo é avaliar a modificação da halloysita com hidroxiapatita para obtenção de sistemas hidrogéis para serem utilizados na regeneração óssea.

3. Materiais e Métodos

3.1 Materiais utilizados

Para a obtenção dos sistemas descritos no presente relatório foram utilizados os seguintes reagentes: Ácido fosfórico 85% P.A. – Obtido da Êxodo científica; Óxido de cálcio; Gelatina Bloom 300g – Obtida da Sigma Aldrich; Halloysita (< 635 μ m), coletada no município de Paraíba do Sul no Rio de Janeiro; Hidróxido de amônio 28-30% P.A. ACS – Obtido da Êxodo científica; L-arginina – Obtida da Sigma Aldrich.

3.2 Obtenção da halloysita modificada com hidroxiapatita

Para a obtenção das partículas de Halloysita (Hallo) modificada com hidroxiapatita (Hallo-Hap), o processo se iniciou com a dispersão da Halloysita (2,0 g) em água destilada (100 ml) com uso de Ultrasonicador 500 W por 3 minutos. Após esta etapa, pesou-se 5,92 g do óxido de cálcio que foi adicionado em água deionizada (100 mL) e levado ao agitador magnético numa velocidade de 300 rpm e temperatura ambiente por 30 minutos para que houvesse a formação de hidróxido de cálcio. Procedeu-se então, com o gotejamento de 100 ml de uma solução aquosa 0,3 M de ácido fosfórico que foi adicionado ao meio com uma vazão de 5 mL/min com auxílio de bomba peristáltica, o sistema foi mantido em agitação por 1 hora a uma velocidade de 300 rpm e temperatura ambiente.

Transcorrida 1 hora o sistema foi aquecido a 90 °C e sob este sistema gotejou-se uma solução 1,0 M de hidróxido de amônio até que atingisse pH 10. Esse meio reacional foi mantido em agitação magnética por 24 horas a uma velocidade de 300 rpm e temperatura ambiente. Após o fim deste intervalo de tempo, a solução foi centrifugada a 10.000 rpm em ciclos de 5 minutos para que a lavagem da hidroxiapatita fosse realizada. Após 4 ciclos de lavagem, o sobrenadante atingiu o pH da água de lavagem das partículas e seguiu-se com a secagem das partículas em estufa a 100 °C por 24 horas.

3.3 Obtenção dos hidrogéis de gelatina reticulados com arginina

Para a obtenção dos hidrogéis, inicialmente as diferentes partículas (Hallo, Hap ou Hallo-Hap) foram dispersas em água destilada com uso de Ultrasonicador 500 W por 3 minutos. Após esta etapa adicionou-se a essa suspensão de partículas a gelatina numa concentração 5% m/m em relação a massa de água. Para que a solubilização da gelatina ocorresse, os sistemas foram levados a agitação magnética a 300 rpm em uma temperatura de 60 °C por 30 minutos. Após esta etapa, os sistemas foram arrefecidos sob agitação magnética e então adicionou-se L-arginina (2% m/m em relação a gelatina) nas soluções de gelatina, para a melhor solubilização da L-arginina os sistemas foram mantidos em agitação por 10 minutos e então, foram vertidos em placas de petri ou placas de cultura 48 poços. Os géis seguiram para estufa a 37 °C por 24 h para que a reticulação da gelatina pudesse ocorrer, uma vez reticulados, os sistemas foram congelados a -80 °C por 5 horas e então liofilizados (40 µHg / - 52 °C) por 48 horas.

Deve-se destacar que na formulação dos sistemas foram avaliadas as concentrações de 1, 2 e 3% m/m (em relação a massa de gelatina) de cada uma das partículas avaliadas.

3.4 Caracterização das partículas de hap e hallo-hap

3.4.1 Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Os materiais foram analisados por ATR no Perkin Elmer Spectrum 10.4.2., na faixa de 600 a 4000 cm⁻¹.

3.4.2 Difração de raios-X (XRD)

Os materiais foram analisados no difratômetro Bruker-AXS D8 Advanced Eco, variando 2θ de 2 a 60° .

3.5. Caracterização dos hidrogéis obtidos

3.5.1 - Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Fragmentos dos sistemas foram posicionados na fita de carbono, e levadas ao metalizador Sputer Coater da Bal-Tec, modelo SDC 005, sendo cobertas com uma camada fina de prata, sob uma corrente de 30mA por 150 segundos. Após o recobrimento as amostras foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura HITACHI, modelo TM3000.

3.5.2 - Análise do grau de porosidade dos hidrogéis

Para a obtenção do grau de porosidade, amostras de formato cilíndrico com diâmetro de 2 cm e altura de 3 cm foram pesados e posteriormente imersos em etanol absoluto por 30 minutos para avaliar a porosidade dos sistemas. Após esta etapa procedeu-se com os cálculos descritos a seguir:

$$\text{Porosidade (\%)} = (W2 - W3 - Ws)/(W1 - W3) \times 100\%$$

Onde: W1 é massa do béquer com etanol absoluto; W2 massa do béquer após imersão do hidrogel; W3 massa do béquer após a remoção do hidrogel e Ws massa do hidrogel seco.

3.5.3 – Análise da citotoxicidade e adesão celular

Três fragmentos de cada sistema (5 mg) foram esterilizados com gás etileno e avaliados quanto a citotoxicidade e adesão celular em fibroblastos L929 e pré-osteoblastos MC3T3-E1 por meio de ensaio de MTT.

3.6. Análise estatística dos resultados obtidos

Foram calculados a média e o desvio padrão para cada sistema, e os resultados foram submetidos ao teste de Tukey para determinar médias significativamente diferentes ($\alpha=0,05$).

4. Resultados e Discussão

4.1 Caracterização das partículas obtidas

4.1.1 Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A análise de FTIR exibiu as bandas características da hidroxiapatita (Hap), como a do grupo fosfato em 1030 cm^{-1} , e da halloysita (Halo), como as vibrações de OH entre $3600\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ e Si-O-Si em torno de 1000 cm^{-1} , estão presentes no sistema híbrido (Halo-Hap). Indicando que ambas as estruturas foram obtidas e preservadas nos sistemas híbridos, a maior intensidade das bandas referentes à Hap podem indicar o predomínio desta fase nas amostras híbridas.

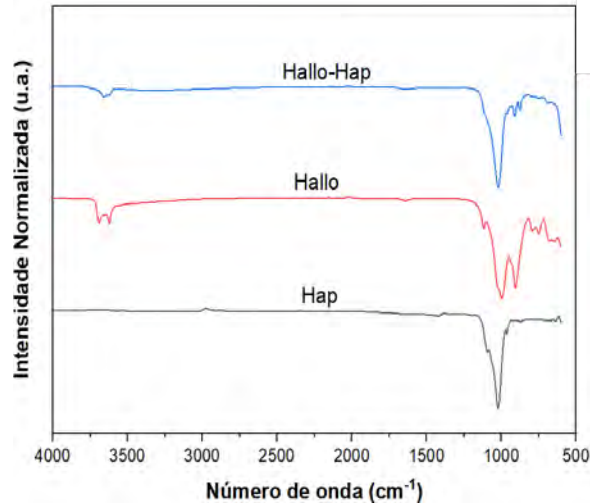


Figura 1. Espectros de infravermelho das partículas de hidroxiapatita, halloysita e halloysita modificada.

4.1.2 - Difração de raios-X (XRD)

Os difratogramas de raios-X obtidos (Figura 2), exibem perfis típicos de cada um dos componentes avaliados. No que tange a hidroxiapatita verifica-se a presença de picos característicos, especialmente na região em torno de $2\theta = 25^\circ$, 31° , 32° , e 40° , que correspondem aos planos cristalográficos típicos da estrutura hexagonal da hidroxiapatita. A halloysita apresenta um padrão de DRX com picos em posições características de sua estrutura na região entre $2\theta = 10^\circ$ e 42° . O difratograma do sistema híbrido (Halo-hap) mostra picos correspondentes tanto à hidroxiapatita quanto à halloysita, o que indica que ambas as fases cristalinas estão presentes na amostra, a maior intensidade dos picos referentes a fase Hap pode indicar o predomínio dessa fase nas amostras corroborando os resultados de FTIR.

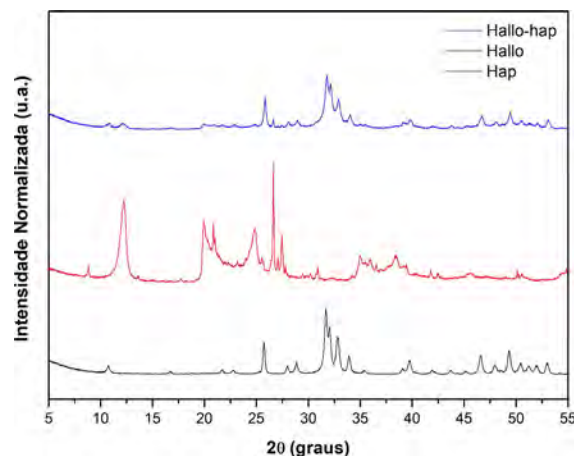


Figura 2. Difratogramas de raios X das partículas de hidroxiapatita, halloysita e halloysita modificada.

4.2 Caracterização dos hidrogéis obtidos

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

De acordo com os resultados obtidos nas microscopias (Figura 3), verifica-se a presença de poros randômicos em todos os sistemas. Em relação aos sistemas contendo hidroxiapatita e halloysita, observam-se poros mais colapsados em relação aos sistemas híbridos, nos quais os poros se exibem mais estruturados e com maior espessura das paredes dos poros.

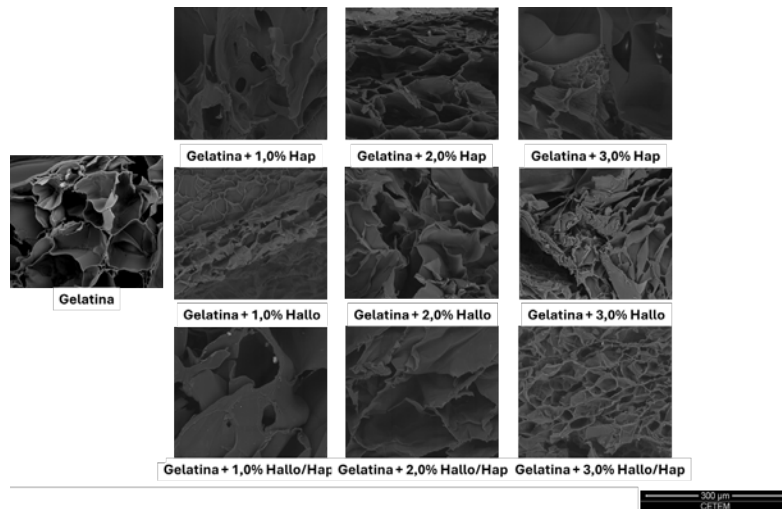


Figura 3: Microscopias de MEV dos hidrogéis obtidos.

4.2.2 Análise do grau de porosidade dos hidrogéis

Em relação aos resultados obtidos no grau de porosidade, Figura 4, verifica-se que de forma geral a adição de Hap, Hallo e Hallo-Hap à gelatina reduz o grau de porosidade do material, o que pode estar associado ao preenchimento parcial dos poros pela presença das partículas, reduzindo os espaços vazios. No entanto, observa-se que todos os sistemas exibiram graus de porosidade superiores a 65%, a mais alta porosidade obtida é um aspecto vantajoso, uma vez que, o grau de porosidade de hidrogel desempenha um papel significativo no processo de regeneração, pois comanda fortemente a difusão das macromoléculas, nutrientes e oxigênio.

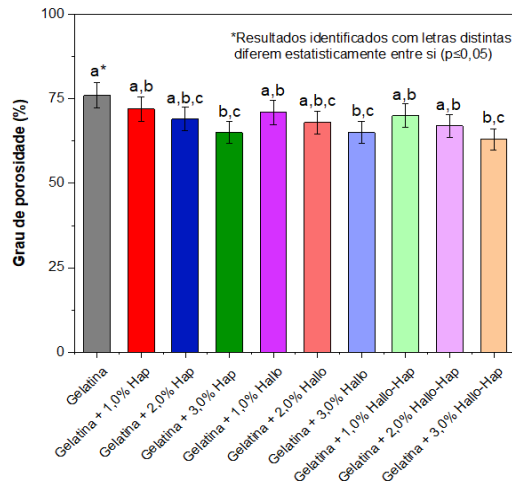


Figura 4. Gráfico referente ao grau de porosidade dos hidrogéis contendo hidroxiapatita, halloysita e halloysita modificada com hidroxiapatita nas concentrações de 1%, 2% e 3%.

4.2.3 Análise da citotoxicidade

Com base nos resultados de viabilidade celular, todos os sistemas não apresentam citotoxicidade segundo a norma estabelecida na ISO 10993-5, uma vez que as alíquotas de células quando em contato com os materiais apresentaram uma viabilidade acima de 95% para todas as amostras avaliadas. Os resultados de adesão celular da linhagem L929, foram obtidos a partir da medição da absorbância do corante, cuja intensidade de absorção é diretamente proporcional ao número de células aderidas nos materiais. Nesta perspectiva, observa-se que todos os sistemas apresentaram elevada adesão celular à sua superfície, a adição das partículas gerou um aumento da adesão celular nos sistemas sendo esse efeito mais intenso nos materiais híbridos indicando um efeito sinérgico da adição de ambas as partículas no sistema.

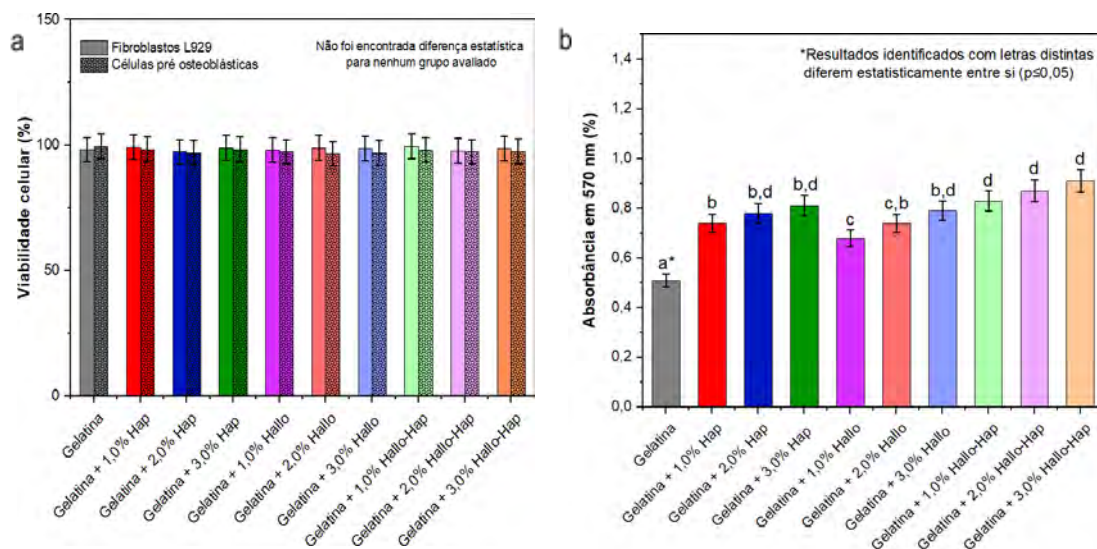


Figura 5: Resultados de (a) viabilidade celular e (b) adesão celular dos hidrogéis contendo hidroxiapatita, halloysita e halloysita modificada com hidroxiapatita nas concentrações de 1%, 2% e 3%.

5. Conclusão

Os resultados denotam a formação de géis com bons graus de porosidade (superiores a 65%) e indicam que a adição de hidroxiapatita, halloysita e halloysita modificada com hidroxiapatita à gelatina não compromete a viabilidade celular e elevam a adesão celular dos sistemas. Os resultados apontam que os sistemas obtidos apresentam aspectos promissores à sua aplicação no setor de engenharia óssea.

6. Agradecimentos

Agradeço ao meu supervisor e a professora colaboradora por todo apoio e orientação, ao CETEM e ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA) pela infraestrutura cedida para realização do projeto e ao CNPq pela bolsa concedida.

7. Referências Bibliográficas

Boraei, S. B. A., Eshghabadi, F., Hosseinpour, R., Zare, Y., Munir, M. T., & Rhee, K. Y. Halloysite nanotubes in biomedical applications: Recent approaches and future trends. *Applied Clay Science*, v.253, p.107346, 2024.

Hwang, H. S., & Lee, C. S. Recent progress in hyaluronic-acid-based hydrogels for bone tissue engineering. *Gels*, v.9, n.7, p.588-598, 2023.

Sharma, R., Malviya, R., Singh, S., & Prajapati, B. A Critical Review on Classified Excipient Sodium-Alginate-Based Hydrogels: Modification, Characterization, and Application in Soft Tissue Engineering. *Gels*, v.9, n.5, p. 430, 2023.

Zhao, Y., Song, S., Ren, X., Zhang, J., Lin, Q., Zhao, Y. Supramolecular adhesive hydrogels for tissue engineering applications. *Chemical Reviews*, v.122, n.6, p. 5604-5640, 2022.

Caracterização mineralógica de minério de lítio montebrasítico da mina da Argemela, Portugal, utilizando as técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura

Mineralogical characterization of montebrasitic lithium ore from Argemela mine, Portugal, using X ray diffraction and scanning electron microscopy

Ariane Felix Coelho Azevedo

Bolsista PCI, Geóloga, D.Sc.

Reiner Neumann

Supervisor, Geólogo, D. Sc.

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo a identificação de fases minerais presentes em uma amostra de minério de lítio montebrasítico proveniente da mina da Argemela, Portugal, usando as técnicas de difração de raios X (DRX) em conjunto com microscopia eletrônica de varredura (MEV). A metodologia envolveu a descrição do minério, preparação de material para a difração, confecção de seções polidas e análise sob estas duas técnicas. Como resultado, a utilização em conjunto destas técnicas, aliadas à descrição petrográfica à olho nu da amostra, foi possível confirmar a presença da montebrasita como principal mineral carreador de lítio, minerais do grupo da turquesa, caulinita, quartzo, planerita, lepidolita, crandalita, struverita, ilmenorutilo, cassiterita, ferrowodginita, dickita, microclina, calumetita, wavelita, tavorita, além de fosfatos e carbonatos não identificados devido à limitação dos métodos. Em suma, conclui-se que o minério de lítio analisado possui assembleias mineralógicas carreadoras não apenas deste elemento, mas também de outros elementos estratégicos, como cobre, titânio, tântalo, nióbio e estanho. A importância desta caracterização se revela tanto em seu viés econômico, através da identificação dos minerais portadores de lítio e dos demais elementos supracitados, como em termos da história geológica do depósito, à medida em que se reconhecem alguns mecanismos de concentração dos elementos e preferência de minerais por estruturas específicas ou áreas de alteração.

Palavras-chave: lítio; Argemela; DRX; MEV; elementos estratégicos.

Abstract

This work aimed the identification of mineral phases present in a specimen of montebrasitic lithium ore from Argemela mine, Portugal, using the techniques of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The methodology involved the ore description, preparation of powder material for X-ray diffraction, confection of polished sections, and analysis under these techniques. As a result, these techniques combined permitted to confirm the presence of montebrasite as the main lithium-bearing mineral, as well as turquoise group minerals, kaulinite, quartz, planerite, lepidolite, crandalite, struverite, ilmenorutile, cassiterite,

ferrowodginite, dickite, microcline, calumetite, wavelite, tavorite, besides non-identified phosphate and carbonate minerals due the method limitations. In conclusion, it was possible to identify not only lithium-bearing minerals but also other phases containing strategic elements, such as copper, titanium, tantalum, niobium, and tin. The importance of this research relies not only on its economic role through the identification of minerals containing lithium and the other aforementioned elements but also on providing information about the geology of the deposit and mechanisms of concentration of these elements.

Key words: lithium; Argemela; XRD; SEM; strategic elements.

1. Introdução

O lítio é o mais leve dos metais, sendo extremamente reativo, assim como os demais metais alcalinos de seu grupo (Na, K, Rb e Sr), de forma que ocorre na natureza apenas como minerais (cerca de 145 espécies) ou sais estáveis (KUNASZ, 2006; MOURA; VELHO, 2011). De acordo com o Serviço Geológico dos Estados Unidos – *United States Geological Survey* (2022), somente Chile, Austrália, Argentina e China detêm cerca de 95% das reservas de lítio conhecidas atualmente. Dentre os vários tipos de depósitos de lítio conhecidos, três ganham destaque: salmoura evaporítica, pegmatito e argiloso (ZHENG et al., 2023), sendo o tipo pegmatito o que é abordado neste trabalho.

Diante de um cenário mundial de constante redução das emissões de carbono, o lítio emerge como importante elemento para o desenvolvimento de fontes mais limpas de energia, principalmente no que diz respeito à produção de baterias para carros elétricos e equipamentos portáteis. Além disso, se trata de um elemento bastante versátil, sendo aplicado em vários setores, como na indústria química, metalúrgica, cerâmica, nuclear e farmacêutica. Para tanto, é essencial que se desenvolvam formas de máximo aproveitamento dos recursos minerais disponíveis (SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOLOGIA, 2024).

2. Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar a utilização conjunta de duas importantes técnicas analíticas (difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura) aplicada à identificação de diferentes fases minerais. A pesquisa teve como objetivo específico a caracterização mineralógica de uma amostra de minério de lítio montebrasítico proveniente da mina da Argemela, Portugal, usando estas técnicas supracitadas, dada a relevância em reconhecer fases carreadoras de lítio e outros elementos estratégicos relacionados.

3. Materiais e Métodos

Este trabalho foi totalmente conduzido no Setor de Caracterização Tecnológica do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). O objeto de estudo correspondeu a uma amostra de minério de lítio proveniente da mina da Argemela, Portugal, a partir da qual obtiveram-se dois fragmentos que foram utilizados na caracterização.

Para difração de raios X, uma porção de cada fragmento foi cominuída manualmente com auxílio de um cadinho e pistilo de ágata até atingir uma granulação bastante fina. Uma porção da capa de alteração destes fragmentos também foi utilizada e submetida ao mesmo procedimento. O pó foi então colocado em 4 porta amostras do tipo *front load*, que depois foram alocados em difratômetro modelo *Bruker Eco D8 Advance*. Os difratogramas obtidos foram interpretados (interpretação qualitativa das fases minerais) no software *Diffraç.EVA*.

Para a microscopia eletrônica de varredura, os dois fragmentos foram embutidos em resina epóxi com catalizador na proporção de 15:1.8 g, polidos e revestidos com uma fina camada de carbono. As seções polidas foram, então, colocadas no microscópio eletrônico de varredura com EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) acoplado, modelo *FEI Quanta 400 MLA* com EDS *Bruker Nano Quantax 800*. Os espectros obtidos foram processados usando o software *Spirit v. 2.0*, e as fórmulas dos minerais calculadas em Excel, a partir da percentagem em massa normalizada dos elementos químicos interpretados. Foram também obtidos mapas elementares para facilitar a localização de minerais específicos e sua preferência por feições estruturais e de alteração. A Figura 1 a seguir ilustra os principais passos adotados nesta metodologia.



Figura 1 – Materiais e principais passos adotados nesta metodologia. Legenda: A) Amostra de minério de lítio proveniente da mina da Argemela, Portugal; B) Material pulverizado com auxílio de cadinho e pistilo de ágata e posteriormente montado em porta amostras (canto superior direito) para aplicação em DRX; C) Dois fragmentos da amostra original embutidos em resina, polidos e cobertos com carbono para aplicação em MEV.

Por fim, foi feita a comparação dos resultados de cada técnica, bem como com as estruturas e minerais observados a olho nu. Um estudo comparativo com a literatura também foi realizado.

4. Resultados e Discussão

Como resultado inicial obtido a partir da observação minuciosa a olho nu/ lupa, identificaram-se duas fases minerais principais: uma maciça e de coloração cinza-esbranquiçada (montebrasita); uma porosa de coloração azul-esverdeada (turquesa), preferencialmente na superfície do mineral anterior e em fraturas; e uma fina capa de alteração esbranquiçada presente na superfície da amostra e concentrada nas fraturas (caulinita). Pequenas áreas de coloração cinza escuro ocorrem também como prováveis regiões de alteração (mineral não identificado).

A interpretação dos difratogramas permitiu a constatação inicial de diversas fases minerais: montebrasita como principal mineral carreador de lítio; turquesa; caulinita; quartzo; planerita; lepidolita; crandalita; dickita; microclina; calumetita; wavelita e tavorita.

Já no MEV, observou-se que a fase maciça principal se trata, de fato, de montebrasita. Observou-se a preferência dos minerais de alteração (turquesa, lepidolita, planerita, crandalita e caulinita) pelas áreas próximas aos limites/bordas da montebrasita, que geralmente são porosas, e preenchendo as várias fraturas que ocorrem na amostra em posições aleatórias. A partir do estudo dos espectros obtidos pelo EDS e cálculo das fórmulas minerais, constatou-se, ainda, a presença de struverita (variedade de rutilo em que Ta>Nb); ilmenorutilo (variedade de rutilo em que Nb>Ta), cassiterita e ferrowodginita.

A tabela 1 a seguir resume, de forma comparativa, as fases minerais que foram identificadas em cada método.

Tabela 1. Comparação das fases minerais detectadas em cada método.

Observação da amostra	DRX	MEV-EDS
Montebrasita	Montebrasita	Montebrasita
Turquesa	Turquesa	Turquesa
Caulinita	Caulinita	Caulinita
Quartzo	Quartzo	Quartzo
	Planerita	Planerita
	Cu-Planerita	Cu-Planerita
	Lepidolita	Lepidolita
	Crandalita	Crandalita
		Struverita
		Ilmenorutilo
		Sr-Crandalita
		Cassiterita
		Ferrowodginita
		Carbonatos e fosfatos indeterminados
	Dickita	
	Microclina	
	Calumetita	
	Wavelita	
	Tavorita	

5. Conclusão

A partir do estudo utilizando as duas técnicas analíticas propostas, foi possível concluir que estas funcionam muito melhor quando em conjunto, uma vez que, um método é complementado pelo outro no que diz respeito ao reconhecimento das fases minerais presentes. Além disso, no que concerne à mineralogia descrita para a amostra de minério de lítio montebrasítico da mina da Argemela, pôde-se constatar não apenas minerais carreadores de lítio, mas também de outros elementos estratégicos, como cobre, zinco, estanho, titânio, nióbio e tântalo. Este conhecimento pode ser muito útil ao se aplicar a contextos geológicos semelhantes à região de onde a amostra provém.

Além do viés econômico, as relações entre as fases minerais e estruturas presentes nos fornece informações geológicas sobre o depósito, envolvendo a evolução do minério e processos de concentração dos elementos supracitados. A presença da turquesa como principal mineral de alteração da montebrasita, evidencia a adição tardia de Cu no sistema via fluidos hidrotermais alterando os fosfatos de alumínio anteriores, conforme explicitado no trabalho de Michaud et al. (2019) e Pirard et al. (2007). As fraturas parecem controlar as alterações pseudomórficas, sendo estas alterações resultantes de reações *subsólidas* com fluidos pegmatíticos residuais, assim como observado por London e Burt (1982) em White Picacho, Arizona. A origem dos demais minerais portadores de elementos estratégicos está intrinsecamente relacionada à presença destes metais disseminados nas intrusões graníticas parentais da mineralização.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CNPq, pela bolsa de pesquisa concedida; ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), onde todo o trabalho foi conduzido; ao supervisor, D.Sc. Reiner Neumann, ao prof. D.Sc. Ciro Ávila e aos colegas MSc. Matheus Machado e D.Sc. Felipe Alves, por todo o suporte e conhecimentos compartilhados; à D.Sc. Antonieta Middea, pela condução das análises em MEV e ensinamentos sobre a técnica de DRX; e aos técnicos Josimar Lima e Edivaldo Silva pelo suporte na preparação da amostra.

7. Referências Bibliográficas

KUNASZ, I. Lithium Resources. In: KOGEL, J. E. et al. (Eds). **Industrial Mineral and Rocks**. 7 ed. Colorado: Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, 2006, p. 599-613.

LONDON D.; BURT D. M. Alteration of spodumene, montebrasite and lithiophilite in pegmatites of the White Picacho District, Arizona. *American Mineralogist*, v. 67, p. 97–113, 1982.

MICHAUD, J.A.S. et al. From magmatic to hydrothermal sn-Li-(Nb-ta-W) mineralization: The Argemela area (Central Portugal). *Ore Geology Reviews*, v. 116, p. 103-215, 2020. doi:10.1016/j.oregeorev.2019.103215.

MOURA, A.; VELHO, J. L. **Recursos Geológicos de Portugal**. Coimbra: Palimage, 2011. 571 p.

PIRARD, C.; HATERT, F.; FRANSOLETT, A. M. Alteration sequences of aluminium phosphates from Montebras pegmatite, Massif Central, France. In: GRANITIC PEGMATITES: THE STATE OF ART-INTERNATIONAL SYMPOSIUM, 2007. **Proceedings of...** Porto: Portugal, 2007.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOLOGIA (2024). **Lítio no Mundo**. Disponível em: <https://sgb.gov.br/litio/nomundo.html>.

USGS (2022). **Lithium: Mineral Commodities Summaries**. rep. *United States Geologic Survey*.

ZHENG, M. et al. Classification and mineralisation of global lithium deposits and lithium extraction technologies for exogenetic lithium deposits. **China Geology**, v. 6, p. 547-566, 2023. doi:10.31035/cg2023061.

Avaliação de estratégias para eliminação de boro utilizado em fusões de amostras geológicas para determinação elementar por técnicas espectrométricas

Evaluation of strategies for elimination of boron used in geological samples fusions for elemental determination by spectrometric techniques

Brenda da Silva Pissurno

Bolsista PCI, Técnica em química.

Arnaldo Alcover Neto

Supervisor, Químico, D.Sc.

Resumo

A decomposição de amostras geológicas por meio de fusão com fundentes apropriados, seguida da dissolução ácida da massa fundida, é amplamente utilizada para digestão de amostras minerais que não são dissolvidas com facilidade diretamente em ácidos. No entanto, tal metodologia introduz grande quantidade de sólidos totais dissolvidos (STD) na solução final, fator indesejável para as técnicas espectrométricas utilizadas na quantificação dos analitos. A utilização de tetraborato de lítio como fundente é de particular interesse, pois uma de suas grandes vantagens é a possibilidade de remoção do excesso de B₂O₃ por meio de reações com etanol, metanol ou ácido fluorídrico. Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficácia de eliminação de boro com cada um destes agentes de amostras fundidas com tetraborato de lítio. Obteve-se, com as melhores condições de eliminação, 87% de remoção para o etanol, 80% para o ácido fluorídrico e 96% para o metanol, sendo este último o método mais eficaz identificado.

Palavras-chave: Fusão; Amostras geológicas; Etanol; Metanol; Ácido fluorídrico.

Abstract

The decomposition of geological samples by fusion with appropriate fluxes, followed by acid dissolution of the molten mass is widely used for digestion of mineral samples that are not easily dissolved directly in acids. However, this methodology introduces large amount of total dissolved solids (TDS) in the final solution, an undesirable factor for the spectrometric techniques used in the quantification of analytes. The use of lithium tetraborate as a flux is of particular interest, since one of its great advantages is the possibility of removing excess B₂O₃ through reactions with ethanol, methanol or hydrofluoric acid. This work aimed to evaluate the effectiveness of boron removal with each of these agents from samples fused with lithium tetraborate. With the best elimination conditions, 87% removal was obtained for ethanol, 80% for hydrofluoric acid and 96% for methanol, the latter being the most effective method identified.

Keywords: Fusion; Geological samples; Ethanol; Methanol; Hydrofluoric acid.

1. Introdução

A decomposição de amostras minerais por fusão com fundentes apropriados, seguida da digestão ácida, é amplamente utilizada para a dissolução de amostras geológicas cujas fases refratárias não são facilmente dissolvidas diretamente em ácidos. No entanto, para quantificação por técnicas espectrométricas como 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) esse método pode ser inadequado devido ao alto conteúdo de sólidos totais dissolvidos (STD) introduzido na solução final. A utilização de tetraborato de lítio como fundente é de particular interesse, pois uma de suas grandes vantagens é a possibilidade de remoção do excesso de B_2O_3 por meio de reações com etanol, metanol ou ácido fluorídrico (KRUG, ROCHA, 2016). A adição de metanol ou etanol pode promover a eliminação do boro da solução por volatilização como trimetil borato ($B(CH_3O)_3$) ou trietil borato ($B(CH_3CH_2O)_3$) (NETE *et al.*, 2010). Outra alternativa seria pela sua reação com ácido fluorídrico (HF) e volatilização como trifluoreto de boro (BF_3), porém, tanto o HF, quanto o metanol são substâncias reconhecidamente tóxicas.

2. Objetivo

Avaliar estratégias para a eliminação de boro de amostras fundidas com tetraborato de lítio utilizando etanol, metanol e ácido fluorídrico em diferentes condições para utilização das soluções preparadas em determinações elementares por técnicas espectrométricas.

3. Material e Métodos

0,15 g do material de referência certificado (MRC) DC 86318, (minério de terras raras) previamente seco a $105^\circ C$, e 0,75 g de tetraborato de lítio (Claisse) foram pesados em 21 cadinhos de platina. O conteúdo foi homogeneizado e fundido em mufla a $1000^\circ C$ por 60 minutos. O material fundido, depois de arrefecido, foi suspenso em 5,00 mL de ácido nítrico concentrado (Merck) e então evaporado até a secura em chapa de aquecimento. Em seguida, foram realizados sete experimentos em triplicata, sendo adicionados a todos eles três vezes consecutivas 15,00 mL de etanol, metanol ou ácido fluorídrico, sendo que cada adição subsequente só foi realizada após a evaporação completa do reagente na etapa anterior. O experimento 1 contou com o uso de metanol, o 2 de etanol e o 3 de ácido fluorídrico, com evaporação em chapa de aquecimento. Já os experimentos 4 e 5 trataram-se da eliminação com metanol e etanol, respectivamente, em um frasco de teflon possuindo sistema de refluxo. Por fim, os experimentos 6 e 7 tiveram como forma de eliminação a combustão do metanol e etanol, respectivamente. A massa restante nos sete experimentos foi digerida em ácido nítrico 10% (v/v) e a solução obtida foi utilizada para determinação de boro residual em ICP OES.

4. Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta o percentual médio de boro eliminado para cada teste realizado.

Tabela 1. Resultados obtidos para os sete experimentos.

Experimento	Método	(%) Boro eliminado	RSD (%)
1	Metanol/Chapa	96	3,3
2	Etanol/Chapa	76	2,9
3	HF	80	13,7
4	Metanol/Refluxo	94	2,0
5	Etanol/Refluxo	84	4,0
6	Metanol/Combustão	90	5,3
7	Etanol/Combustão	74	2,7

Comparando-se os resultados observados para os experimentos 1 e 2, 4 e 5, e 6 e 7, conclui-se que a eficiência de eliminação do boro é sempre maior quando o metanol é utilizado, independentemente da forma de eliminação (chapa, refluxo e combustão), sendo a melhor forma de eliminação de boro a obtida no experimento 1 (96%), quando o boro foi eliminado por evaporação em chapa. Apesar disso, a eliminação com etanol ainda é ligeiramente superior a eficiência observada com o ácido fluorídrico, que pode ser observada comparando-se os resultados dos experimentos 3 (80%) e 5 (84%). Esse resultado é bastante promissor, tendo em vista que o HF é extremamente tóxico, ao contrário do álcool etílico. Com exceção do experimento com HF, todos os RSD foram inferiores a 10%, indicando precisão satisfatória dos experimentos realizados.

5. Conclusão

A remoção do boro nas amostras provenientes de fusão apresentou melhores resultados nos experimentos que utilizaram álcool metílico, atingindo até 96% do boro eliminado. Além disso, a eliminação com etanol ainda foi ligeiramente superior a eficiência observada com o ácido fluorídrico (84 e 80%, respectivamente). Esses resultados são bastante promissores, tendo em vista que o HF e o metanol são extremamente tóxicos, ao contrário do álcool etílico.

6. Agradecimentos

Ao meu supervisor Dr. Arnaldo Alcover Neto, toda equipe da COAMI, especialmente a Kátia B. Alexandre e Andrey Linhares, ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão de bolsa PCI.

7. Referências Bibliográficas

NETE, M.; PURCELL, W.; SNYDERS, E.; NEL, J.T. **Alternative dissolution methods for analysis of niobium containing samples**. South African Journal of Chemistry, v.63, p. 130134, 2010.

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. São Paulo: EditSBQ - Sociedade Brasileira de Química, 2016. 500 p.

Tempos de saturação e secagem para a determinação de absorção de água em rochas ornamentais

Saturation and Drying times for natural stone's water absorption determination

Bruno Filgueiras Conde Piacesi
Bolsista PCI, Téc. Meio Ambiente

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

Resumo

A NBR 15845-2 estabelece os procedimentos para a obtenção dos índices físicos das rochas ornamentais, com base na saturação por 48h dos corpos de prova e posterior secagem por 24h. Porém há estudos no exterior que apontam serem precisos tempos de saturação e secagem maiores que fariam com que o processo se tornasse mais demorado. Em função disso este trabalho visou determinar qual o tempo de saturação e secagem para rochas produzidas no Brasil. Utilizaram-se nove tipos com quatro corpos de prova cada, medindo-se os pesos a intervalos de tempo definidos, durante 17 dias de saturação e 6 dias de secagem. A análise dos dados resultou na obtenção de massas constantes a partir das 24 horas de saturação e 4 horas de secagem para as amostras avaliadas, todas de absorção de água inferior a 1%. Novos ensaios devem ser executados para se confirmar esse resultado que poderia resultar em redução de tempo e custos.

Palavras-chave: Saturação; Secagem; Absorção d'água.

Abstract

NBR 15845-2 establishes the procedures for obtaining the physical indices of ornamental rocks based on a 48-hour saturation of the test specimens followed by a 24-hour drying period. However, there are studies abroad that indicate longer saturation and drying times are necessary, which would make the process more time-consuming. As a result, this study aimed to determine the appropriate saturation and drying times for rocks produced in Brazil. Nine types of rocks were used, each with four test specimens, and their weights were measured at defined intervals over a period of 17 days of saturation and 6 days of drying. The data analysis resulted in obtaining constant masses after 24 hours of saturation and 4 hours of drying for the evaluated samples, all exhibiting water absorption of less than 1%. Further tests should be conducted to confirm this result, which could lead to reductions in time.

Key words: Saturation; Drying; Water absorption.

1. Introdução

Para determinar a densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água à pressão atmosférica, comumente chamadas de “índices físicos” de uma rocha, os pesquisadores brasileiros seguem a norma NBR 15845-2 (ABNT, 2015) a qual obedece aos padrões internacionais de ensaio para a determinação de tais índices. As etapas envolvidas são saturar a amostra por 48 horas e, depois de obter o peso saturado e submerso, colocar na estufa à 70 °C por 24 horas levando assim 4 dias para o ensaio ser concluído.

Apesar desse padrão ser internacional, pesquisadores de outros países defendem que é necessário um maior tempo de saturação e de secagem para garantir o resultado real dos índices físicos, argumento reforçado por estudos como “*Core size and time effects on water absorption values of rock and cement mortar samples*” que afirma que 24 horas não é o suficiente para estabelecer o real peso saturado das rochas sendo necessário até mesmo mais de 48 horas (ÇOBANOĞLU, 2009) para a saturação o que acarretaria em um ensaio mais longo. Porém um outro estudo intitulado “*Water absorption and drying features of different natural building stones*” conclui que o período de 24 horas é o mais importante para a saturação e secagem da amostra (OZCELIK; OZGUVEN, 2014). Considerando que, à diferença do que ocorre em outros países, principalmente da Europa, a maioria das rochas brasileiras comercializadas são de muito baixa porosidade (granitos, quartzitos, gnaisses) e que a determinação dos índices físicos é rotineira nos laboratórios de caracterização faz-se necessário verificar qual das duas vertentes apresentadas é a mais adequada para rochas nacionais.

2. Objetivos

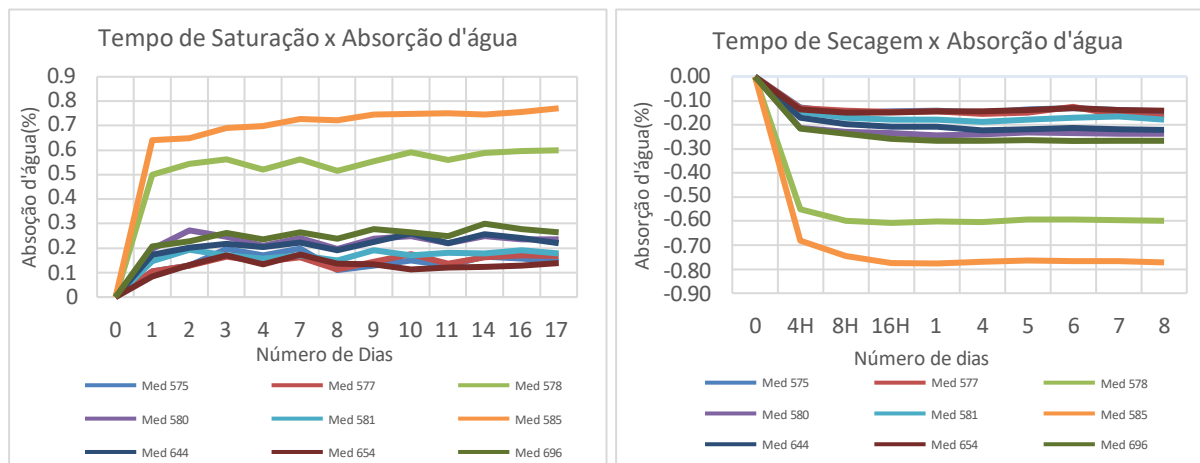
Determinar os tempos de saturação e secagem ideais para rochas produzidas no Brasil.

3. Material e Métodos

Para a realização do ensaio foram selecionados nove tipos de rocha cada um com quatro corpos de prova: três mármore (575, 585 e 644), cinco quartzitos (577, 578, 580, 581 e 654) e um biotita-gnaixe (696). Em todos os corpos de prova foi feito o processo de saturação padrão (segundo a norma NBR 15845-2) e medido o peso por 17 dias, em intervalos de 24 h (72 h nos finais de semana). Posteriormente, os corpos de prova foram secados em estufa ventilada à 70°C, verificando-se o peso, após acondicionamento em dessecador à temperatura ambiente, nos tempos de 4, 8, 16, 24 h e a cada 24 h de secagem por 5 dias. Todas as pesagens foram realizadas três vezes. Os resultados foram avaliados estatisticamente no Excel, obtendo-se as curvas de saturação e secagem e determinando-se o tempo em que a massa era constante (variação inferior a 0,1%, em três pesagens consecutivas a cada 24 h).

4. Resultados e Discussão

As análises realizadas nos dados obtidos permitiram inferir algumas conclusões. A partir das 24 horas de saturação a amostra já pode ser considerada saturada (massa constante) em todos os casos analisados e para o tempo de secagem, obteve-se massa constante já a partir de 4 horas (Figura 1).



5. Conclusão

Foi possível determinar que as amostras analisadas, representativas das variedades comerciais brasileiras e que apresentaram absorção de água de até 1%, saturam-se em 24 horas e secam em 4 horas. Os resultados indicam que podem-se reduzir o tempo e custo de realização deste ensaio. Outros tipos de rochas devem ser utilizados, porém, para se confirmar essa hipótese.

6. Agradecimentos

Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela infraestrutura, ao CNPq pelo apoio financeiro e às minhas colegas Michelle Teixeira e Marcelle Cerqueda.

7. Referências Bibliográficas

ABNT NBR 15845-2: Rochas para revestimento - Parte 2: Determinação da densidade aparente, da porosidade aparente e da absorção de água. [S. l.: s. n.], 2015.

ÇOBANOĞLU, İbrahim *et al.* Core size and time effects on water absorption values of rock and cement mortar samples. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, v. 68, n. 4, p. 483-489, 30 maio 2009. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/s10064-009-0215-0> >. Acesso em: 15 out. 2024.

OZCELIK, Y.; OZGUVEN, A. Water absorption and drying features of different natural building stones. *Construction and Building Materials*, v. 63, p. 257-270, jul. 2014. Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.04.030> >. Acesso em: 20 out. 2024.

Avaliação do impacto ambiental gerado por resíduos provenientes da indústria mineral: Foco em nanopartículas

Environmental impact caused by waste from mineral industry: Focus on nanoparticles

Cristina Lúcia Silveira Sisino

Bolsista PCI, Bióloga, D.Sc.

Cláudia Duarte da Cunha

Supervisora, Engenheira Química, D.Sc.

Resumo

Com a escassez de fertilizantes para a agricultura, diferentes materiais têm sido estudados como fontes alternativas, como os chamados pós de rocha. Entretanto, além da possível presença de substâncias tóxicas, estes materiais podem conter nanopartículas (NPs) naturalmente presentes nas rochas, e são escassos os estudos sobre seus impactos no ambiente. O objetivo deste trabalho é avaliar os potenciais impactos no ambiente de alguns pós de rocha passíveis de conter NPs, com o auxílio de análises físicas, químicas e biológicas. Nesta etapa do trabalho foram avaliadas diferentes condições de preparo para identificação da presença de NPs nas amostras e iniciados ensaios de ecotoxicidade crônica com organismos terrestres nas amostras brutas, não apenas com frações nanométricas. Os resultados mostraram que todas as amostras possuem partículas na escala submicrométrica e que o melhor preparo que permitiu a identificação de NPs por Espalhamento Dinâmico de Luz incluiu as etapas de decantação, adição de um surfactante natural, sonicação e filtração das amostras. Entretanto, pela visualização por Microscopia Eletrônica de Varredura as amostras apresentaram partículas aglomeradas, não sendo possível identificá-las na escala nanométrica. Ajustes na metodologia estudada serão propostos em etapas subsequentes deste estudo.

Palavras-chave: Pós de rocha; Nanopartículas; Preparo de amostras; Ensaios ecotoxicológicos.

Abstract

Amidst the ongoing scarcity of agricultural fertilizers, various alternative materials, such as rock powders, have garnered attention as potential substitutes. While rock powders offer promise, they may also pose environmental concerns due to the presence of nanoparticles (NPs) naturally occurring in rocks, as well as other potentially toxic substances. Research on their environmental impacts, particularly concerning these NPs, remains limited. This study aims to assess the potential environmental impacts of select rock powders containing NPs, utilizing comprehensive physical, chemical, and biological analyses. In this phase, different sample preparation protocols were tested to detect NPs effectively, and chronic ecotoxicity tests were initiated with terrestrial organisms using raw samples, rather than solely nanometric fractions. Results revealed that all samples contained particles at the

submicron scale. The most effective sample preparation method for NP identification by Dynamic Light Scattering involved decantation, the addition of a natural surfactant, sonication, and sample filtration. However, Scanning Electron Microscopy imaging showed particle agglomeration, preventing identification at the nanometric scale. Methodological refinements will be proposed in future stages of this study.

Key words: Rock powder; Nanoparticles; Sample preparation; Ecotoxicological tests.

1. Introdução

Devido à escassez de fertilizantes para a agricultura observada nos últimos anos, vários materiais têm sido estudados como fontes alternativas. Alguns destes materiais são os resíduos chamados de pós de rocha, que estão sendo aplicados como, por exemplo, remineralizadores ou comercializados como material secundário para uso direto na agricultura ou como matéria-prima para a fabricação de produtos abrangidos pelo Decreto nº 4954/2004 (BRASIL, 2014).

O pó de rocha é um resíduo oriundo do processo de britagem, exploração mineral em pedreiras e corte de rochas (BRITO et al., 2019). A promulgação da Lei nº 12.890 de 10/12/13 que incluiu os remineralizadores como uma categoria de insumo destinado à agricultura (BRASIL, 2013) possibilitou e ampliou a comercialização do pó de rocha. Vários estudos têm demonstrado a eficiência do pó de rocha nas lavouras, que está diretamente correlacionada com sua composição química e mineralógica, presença de microrganismos solubilizadores, espécies de plantas cultivadas, atividade da rizosfera e o tipo de solo (SEIDEL; CEQUINATTO e RIBEIRO, 2022). Entretanto, poucos estudos têm sido realizados com relação ao seu impacto no ambiente, uma vez que este é considerado um produto de origem natural. Porém, deve-se destacar que muitos outros elementos químicos podem estar presentes, uma vez que estes produtos são originados de diferentes tipos de rochas (VITÓ et al., 2020) e durante sua aplicação além dos elementos usados como nutrientes, outros também estarão presentes e podem apresentar ecotoxicidade (NIVA et al., 2021; OLIVEIRA-FILHO et al., 2022).

De acordo com Instruções Normativas (IN) do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) substâncias potencialmente tóxicas (como As, Cd, Pb etc.) precisam ser controladas nestes materiais (BRASIL, 2006; 2016) entretanto, além destas substâncias, nanopartículas (NPs) também podem estar presentes na composição de insumos usados na agricultura (PART et al., 2015a, 2015b).

As NPs possuem as três dimensões na escala manométrica [entre 1 nanômetro (nm) a 100 (nm)] (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2022) e podem ser encontradas na natureza ou serem sintetizadas pelo homem (manufaturadas ou engenheiradas). Muitas delas, de base metálica, óxido metálicas e inorgânicas são usadas atualmente em grande escala em muitos produtos que estão sendo lançados no ambiente sem que ainda se saibam todos os impactos relacionados ao seu comportamento diferencial. Estas podem ser encontradas na forma elementar (p. ex. Ag, Au) ou como compostos (p. ex. TiO₂, ZnO, CuO, SiO₂, CaCO₃) (PART et al., 2018).

Com relação aos pós de rocha, um dos problemas encontrados para seu uso como fertilizante é fornecer os nutrientes nas quantidades e no tempo adequado para cada cultura e uma solução utilizada por alguns produtores tem sido usar doses relativamente altas e com granulometria bem fina para compensar as baixas concentração e solubilidade dos minerais (SEIDEL; CEQUINATTO e RIBEIRO, 2022). Entretanto, essa prática pode ocasionar problemas, como: o acúmulo de substâncias potencialmente tóxicas no solo; o aumento da solubilidade pode acarretar no aumento da possível percolação de componentes tóxicos para as águas subterrâneas e o carreamento para as águas superficiais; o aumento da solubilidade implica no aumento da biodisponibilidade de componentes tóxicos para a microbiota; e a aplicação do pó de rocha com granulometria cada vez mais fina poderá favorecer que muitos elementos sejam encontrados no solo na forma de NPs ao longo do tempo ou mesmo durante sua aplicação – conforme evidenciado por Dalmora et al. (2016a, 2016b) –, e destacado por Ramos et al. (2021). Esta questão constitui-se, inclusive, em um problema de saúde ocupacional devido à exposição das partículas em suspensão no ar (ultrafinas), tanto na etapa da aplicação dos pós como durante a extração das rochas.

Desse modo, estudos adicionais devem ser desenvolvidos para a avaliação do impacto no ambiente destes materiais que podem conter NPs, incluindo possíveis efeitos adversos ao longo da cadeia alimentar (importante no caso de sua utilização em atividades agrícolas), e principalmente em longo prazo.

2. Objetivos

Realizar um estudo integrado de diferentes matrizes ambientais afetadas por nanopartículas de base metálica presentes em materiais oriundos do setor de mineração e outros materiais aplicados na agricultura, adquirindo conhecimento para identificar possíveis impactos destes materiais no ambiente.

3. Material e Métodos

As amostras analisadas são de pós de rocha que podem ser utilizados na agricultura e que foram preparados na Usina Piloto do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/RJ) para atendimento à faixa de pó especificada na IN N^o 5 (BRASIL, 2016) por britagem (britador de mandíbula), moagem (moinho de rolo ou de disco), homogeneização em pilha cônica e longitudinal, quarteamento e classificação granulométrica. Estas amostras são provenientes de mineradoras dos Estados de Minas Gerais (MG), Santa Catarina (SC) e Rio de Janeiro (IT, TA e GE).

O preparo das amostras para a identificação das NPs e determinação do tamanho das partículas por DLS (*Dynamic Light Scattering*, Espalhamento Dinâmico de Luz) foram realizados nos laboratórios do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF – RJ). A produção das imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) – equipamento TESCAN CLARA FEG BrightBeam™ electron column – foi realizada no Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO – Campus Xerém – RJ). Uma vez que não foi identificada uma metodologia padronizada para o preparo deste tipo de amostra para permitir uma melhor visualização das NPs, os especialistas envolvidos neste estudo estão sugerindo uma proposta. O tratamento inicial aplicado às cinco amostras foi realizado no Laboratório de Materiais Magnéticos Multifuncionais do CBPF e consistiu na preparação de uma solução de 5 mg/mL das amostras e a adição de uma solução de um

surfactante natural à base de óleo de coco (5 mg/mL). Esta mistura foi agitada manualmente e permaneceu em repouso para decantação por 15 minutos. Posteriormente as amostras foram sonicadas em um processador ultrassônico (Hielscher UP200S) durante 1 minuto (Amplitude 70%; Cycle 1; ponteira 6TipH3, 3 mm). As amostras SC, IT e TA foram escolhidas para a continuidade do aprimoramento da metodologia de preparo, com sua filtração em membrana de poro de 0,8 μm ; 0,45 μm e 0,22 μm (Chromofilxtra) e posteriormente a análise do tamanho das partículas com o equipamento Zetasizer Nano Series Nano ZS Malvern.

No decorrer do desenvolvimento das análises, foram escolhidas as amostras SC, MG e GE para serem realizados os ensaios ecotoxicológicos crônicos com enquitreídeos (*Enchytraeus crypticus*) e colêmbolos (*Folsomia candida*), de acordo com as metodologias descritas, respectivamente, na ABNT NBR ISO 16387:2012 e ABNT NBR ISO 11267:2019 no laboratório do Núcleo de Ecologia e Ecotoxicologia do Solo da Universidade Federal de Santa Catarina (Campus de Curitibanos). Nesta etapa estão sendo realizados os ensaios nas amostras brutas (contendo não apenas a fração nanométrica) para produção de dados gerais sobre a possível ecotoxicidade de pós de rocha.

4. Resultados e Discussão

Os resultados iniciais do tamanho das partículas por meio da técnica de DLS mostraram uma população na escala submicrométrica (<1000 nm) nas amostras SC, IT e TA em todas as condições e na escala nanométrica em algumas condições, principalmente relacionadas à filtração na membrana de menor porosidade (0,22 μm).

A amostra SC (com surfactante, não sonicada, filtrada em 0,8 μm), onde foram identificadas populações na escala nanométrica (Figura 1) por DLS foi enviada para o INMETRO, entretanto, na visualização por MEV foram identificadas apenas partículas aglomeradas. A Figura 2 mostra a foto da amostra SC com surfactante, não sonicada, filtrada em 0,8 μm . As próximas análises a serem realizadas pelo INMETRO serão das amostras SC com surfactante (sonicada e não sonicada), filtradas em membrana de 0,45 μm e 0,22 μm . Estes resultados ainda estão sendo produzidos e a partir deles poderão ser discutidas e propostas modificações na metodologia de preparo, para serem adotadas nas outras amostras.

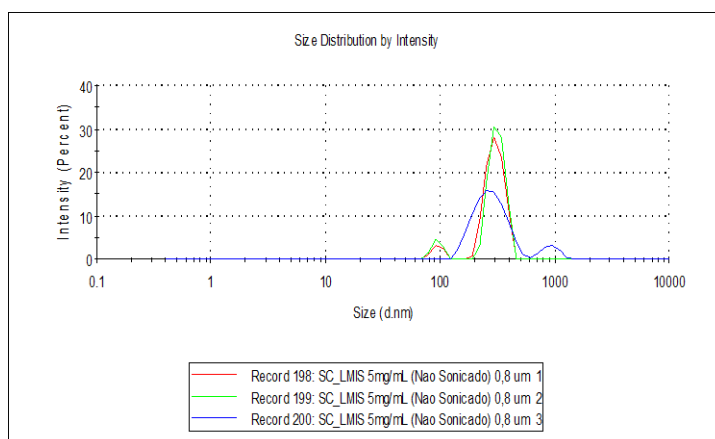


Figura 1. Resultado da amostra SC com surfactante, não sonicada, filtrada em 0,8 μm (DLS).

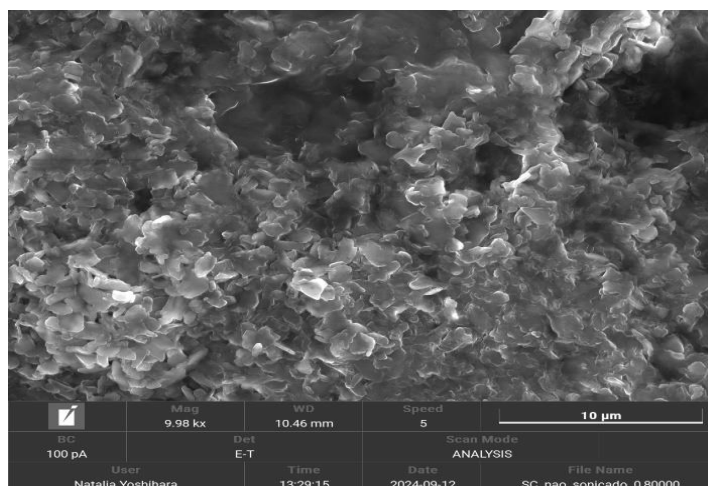


Figura 2. Foto da amostra SC com surfactante, não sonicada, filtrada em 0,8 μm (MEV).

Os ensaios ecotoxicológicos com colêmbolos e enquitreídeos ainda estão sendo desenvolvidos (Figura 3).



Figura 3. Ensaio ecotoxicológicos em desenvolvimento.

5. Conclusão

Os resultados mostram que o melhor preparo que permitiu a identificação de NPs por DLS incluiu as etapas de decantação, adição de um surfactante natural, sonicação e filtração das amostras.

Entretanto, não foi possível a visualização de NPs por MEV nas primeiras amostras analisadas pelo INMETRO (SC, nas condições testadas), uma vez que as imagens mostraram partículas fora da nanoescala (submicrométricas), aglomeradas. Análises por MEV serão realizadas nas amostras SC com surfactante, sonicada e não sonicada, filtradas em membrana de 0,45 μm e 0,22 μm para possíveis ajustes na metodologia de preparo e prosseguimento na aplicação destas modificações para o preparo das outras amostras.

Espera-se que os resultados deste estudo possam contribuir para a produção de conhecimento sobre a possível ecotoxicidade dos pós de rocha e de uma metodologia de extração de partículas na escala submicrométrica/nanométrica, que possa ser usada tanto para facilitar a visualização de NPs neste tipo de amostra por MEV como para orientar a realização de futuros ensaios de ecotoxicidade de NPs.

6. Agradecimentos

Cristina Sisinno agradece ao CETEM, ao CNPq pela bolsa PCI-DA do MCTI; ao pessoal do LABIOTEC e SCT (CETEM); aos pesquisadores da MAGTECH Brasil no apoio ao preparo das amostras; aos pesquisadores do CBPF pelo apoio no preparo das amostras e uso de equipamentos; aos pesquisadores do INMETRO pelas análises por MEV; aos pesquisadores e alunos da UFSC (Núcleo de Ecologia e Ecotoxicologia do Solo) pela realização dos ensaios ecotoxicológicos.

7. Referências Bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO/TR 11267**: Qualidade do solo – Inibição da reprodução de Collembola (*Folsomia candida*) por poluentes do solo. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO/TR 16197**: Nanotecnologias – Compilação e descrição de métodos de triagem da toxicidade para nanomateriais manufaturados. Rio de Janeiro: ABNT, 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO/TR 16387**: Qualidade do solo – Efeitos de poluentes em Enchytraeidae (*Enchytraeus* sp.) – Determinação de efeitos sobre reprodução e sobrevivência. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

BRASIL. Decreto nº 8.384 de 29 de dezembro de 2014. 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 destinados à agricultura. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n.252, p.24, 30 dez. 2014.

BRASIL. Lei nº 12.890 de 10 de dezembro de 2013. Altera a Lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, para incluir os remineralizadores como uma categoria de insumo destinado à agricultura, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n.240, p.1, 11 dez. 2013.

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Instrução Normativa MAPA SDA nº 27 de 05 de junho de 2006** (Alterada pela IN SDA Nº 7, de 12/04/2016, republicada em 02/05/2016). Dispõe sobre a importação ou comercialização, para produção, de fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes.

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **Instrução Normativa MAPA nº 5 de 10 de março de 2016**. Ficam estabelecidas as regras sobre definições, classificação, especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem, rotulagem e propaganda dos remineralizadores e substratos para plantas, destinados à agricultura.

BRITO, R.S.D.; BATISTA, J.F.; MOREIRA, J.G.V.; MORAES, K.N.O.; SILVA, S.O. Rochagem na agricultura: importância e vantagens para adubação suplementar. **South American Journal of Basic Education, Technical and Technological**, v.6, p.528-540, 2019.

DALMORA, A. C.; RAMOS, C.G.; OLIVEIRA, M.L.S.; TEIXEIRA, E.C.; KAUTZMANN, R.M.; TAFFAREL, S.R.; BRUM, I.A.S.; SILVA, L.F.O. Chemical characterization, nano-particle mineralogy and particle size distribution of basalt dust wastes. **Science of the Total Environment**, v.539, p. 560-565, 2016a.

DALMORA, A.C.; RAMOS, C.G.; QUEROL, X.; KAUTZMANN, R.M.; OLIVEIRA, M.L.S.; TAFFAREL, S.R., MORENO, T.; SILVA, L.F.O. Nanoparticulate mineral matter from basalt dust wastes. **Chemosphere**, v.144, p. 2013-2017, 2016b.

NIVA, C.C.; SEGAT, J.C.; BARETTA, D.; BARETTA, C.R.D.M.; OLIVEIRA, M.I.L.; FIALHO, A.R.; MARCHI, G.; MARTINS, E.S. Ecotoxicological assessment of silicate rock fertilizers using soil invertebrates. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.56, e01454, 2021.

OLIVEIRA-FILHO, E.C.; MUNIZ, D.H.F.; RESENDE, A.V.; MARTINS, E.S. Solubility, toxicity, and accumulation of metals from biotite schist rock in Danio rerio fish. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.57, e01342, 2022.

PART, F.; GRESSLER, S.; HUBER-HUMER, M.; GAZSÓ, A. **Environmentally relevant aspects of nanomaterials at the end of the use phase – Part I: Wastewater and sewage sludge**. Nano Trust Dossier, n. 043e, February 2015a.

PART, F.; GRESSLER, S.; HUBER-HUMER, M.; GAZSÓ, A. **Environmentally relevant aspects of nanomaterials at the end of the use phase – Part II: Waste recycling and disposal**. Nano Trust Dossier, n. 044e, April 2015b.

PART, F.; BERGE, N.; BARAN, P.; STRINGFELLOW, A.; SUN, W.; BARTELT-HUNT, S. MITRANO, D.; LI, L.; HENNEBERT, P.; QUICKER, P.; BOLYARD, S.C.; HUBER-HUMER, M. A review of the fate of engineered nanomaterials in municipal solid waste streams. **Waste Management**, v.75, p.427-449, 2018.

RAMOS, C.G.; OLIVEIRA, M.L.S.; PENA, M.F.; CANTILLO, A.M.; AYARZA, L.P.L.; KORCHAGIN, J.; BORTOLUZZI, E.C. Nanoparticles generated during volcanic rock exploitation: an overview. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.9, 106441, 2021.

SEIDEL, E.P.; CEQUINATTO, P.; RIBEIRO, L.L.O. Características agronômicas de tremoço branco e teores de fósforo após a aplicação de pó de rocha de basalto associado com plantas de cobertura e microrganismos. **Research, Society and Development**, v.11, e38111326366, p.1-10, 2022.

VITÓ, C.V.G.; VIEIRA, H.G.; FERRAREZ, A.H.; ALMEIRA, C.M.S.; SILVA, F.L.F.; MATOS, W.O.; SOUZA, M.O. Inorganic content of rock dust waste from northwest of Rio de Janeiro, Brazil: do environmental risks incur from its use as natural fertilizer? **Environmental Monitoring Assessment**, v.192: 380, p.1-9, 2020.

Preparação de amostras para caracterização mineralógica e tecnológica dos minérios de lítio pegmatíticos

Sample preparation for mineralogical and technological characterisation of pegmatitic lithium ores

Edivaldo da Conceição Silva

Bolsista PCI, técnico

Reiner Neumann

Supervisor, Geólogo, D. Sc.

Resumo

Os minerais portadores de lítio de minérios pegmatíticos, tanto aqueles em que o elemento é essencial (espodumênio, petalita, montebrasita-amblygonita) quanto aqueles em que pode substituir outros elementos (micas, anfibólios, cloritas) não são triviais para serem corretamente identificados, uma vez que as técnicas envolvendo fluorescência de raios X não detectam lítio. Isso coloca exigências adicionais na determinação dos demais elementos constituintes dos minerais (Si, Al, P, Mg e outros) para a identificação por relações estequiométricas. Além disso, difração de raios X tem uma importância ainda maior para a quantificação de fases.

A preparação certa permite resultados adequados. A boa conciliação dos resultados de composição química calculada a partir da mineralogia, contra a análise química da amostra, mostra como a preparação e a análise mineralógica como um todo foi correta.

Palavras-chave: preparação de amostras, minérios de lítio, pegmatitos, caracterização mineralógica, caracterização tecnológica

Abstract

Lithium-bearing minerals from pegmatitic ores, both those with essential Li (as spodumene, petalite, montebrasite- amblygonite) or where Li occurs replacing other elements (as in micas, amphiboles, chlorites), are challenging to be correctly identified, as lithium is not detected by X-ray fluorescence techniques. This poses additional requirements on the determination of the mineral-forming elements (Si, Al, P, Mg and others) for the identification by stoichiometric ratios. X-ray diffraction has thus an even greater relevance for quantitative phase analysis.

The right sample preparation allows for adequate results. A good conciliation between a sample composition calculated from its mineralogy against chemical assays ensures sample preparation and mineralogical analyses were correct.

Key words: sample preparation, lithium ores, pegmatites, mineralogical characterisation, technological characterisation.

1. Introdução

Os minerais portadores de lítio de minérios pegmatíticos não são triviais para serem corretamente identificados, uma vez que as técnicas envolvendo fluorescência de raios X não detectam lítio. Isso coloca exigências adicionais na determinação dos demais elementos constituintes dos minerais (Si, Al, P, Mg e outros) para a identificação por relações estequiométricas. Por essa razão, difração de raios X tem uma importância ainda maior para a quantificação de fases. Todas as técnicas exigem uma preparação de amostras cuidadosa e especializada. O acabamento de superfícies polidas precisa ser espelhado, e sem contaminação dos abrasivos, particularmente alumina. A cominuição para DRX não pode amorfizar nenhuma fase, principalmente fases mais delicadas como carbonatos e filossilicatos.

2. Objetivos

Preparação adequada de amostras de minérios de Li derivadas de pegmatitos, para viabilizar uma caracterização mineralógica e tecnológica adequada.

3. Material e Métodos

Foram analisadas diversas amostras de projetos do CETEM, com objetivos desde os mais simples até uma caracterização mais completa. Um conjunto de 76 amostras de minérios, concentrados e rejeitos foram preparadas e analisadas por difração de raios X quantitativas. As amostras foram quarteadas em um quarteador rotativo Quantachrome para separação de uma alíquota representativa de aproximadamente 3 g, e moídas em moinho McCrone em 15 mL de água deionizada, com meio moedor de ágata, por 10 minutos. A suspensão da amostra moída foi descarregada numa placa de Petri de teflon, e seca em estufa a 60°C. Depois de seca, a amostra foi retomada com o auxílio de uma espátula plástica, desagregada por moagem manual num gral de ágata, e montada no suporte do tipo *backload* (para redução de orientação preferencial) para a análise.

Para uma outra amostra de minério integral foi adotado um fluxograma mais complexo (Figura 1A).

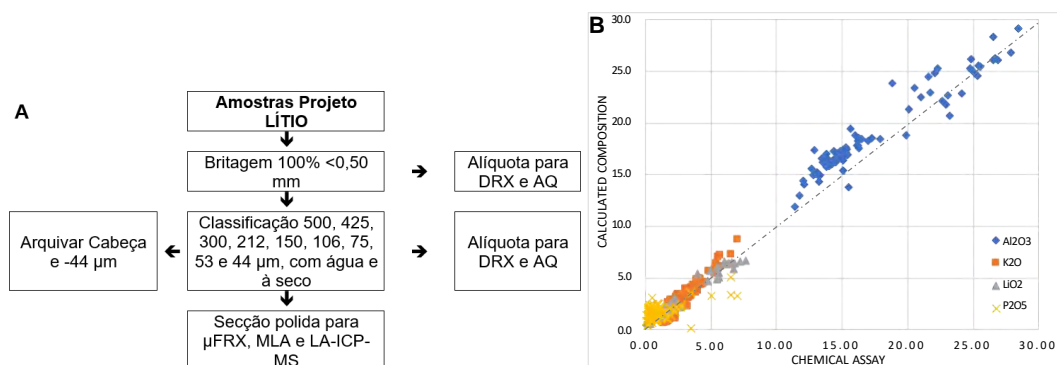


Figura 1. A - Fluxograma da preparação de amostra de minério de lítio pegmatítico; B Conciliação das análises químicas plotadas contra a composição química calculada a partir da mineralogia e da composição estequiométrica dos minerais (% massa).

Esse procedimento de preparação envolve a britagem da amostra toda abaixo de 0,5 mm, seu quarteamento (roteador rotativo) para retirar uma alíquota para análises por DRX e análises químicas de cabeça, e classificação do restante nas peneiras indicadas, inicialmente com água abundante. Após secagem das frações em estufa a 60°C, nova classificação nas mesmas peneiras, a seco em classificador Ro-Tap por 10 minutos.

Todas as frações foram quarteadas em quarteador rotativo, retirando-se uma alíquota (aproximadamente 4 g) para embutimento em resina epóxi, e uma segunda alíquota (~5 g) para análises por difração de raios X. Da amostra de finos (<44 µm) somente esta última foi gerada.

Para difração de raios X de todas as frações granulométricas, além da amostra de cabeça e dos finos, seguiu-se a preparação descrita anteriormente. Após aquisição do difratograma, essas mesmas amostras são enviadas aos laboratórios para determinação de elementos maiores por fluorescência de raios X, perda por calcinação, e alguns elementos por ICP-OES, particularmente Li.

A preparação das secções polidas, como se destina também às análises por MLA, envolve a mistura das partículas de todas as frações granulométricas (menos os finos) com esferas de carbono amorfo, que promovem a separação das partículas. Essa mistura é acondicionada em moldes com 30 mm de diâmetro e adição de resina epóxi de alto desempenho Struers Epofix, já misturada ao seu catalizador. As montagens são colocadas em vácuo para redução de bolhas de ar aprisionado, e curadas por pelo menos 16 h à temperatura ambiente. As amostras são depois desbastadas e polidas usando discos de diamante com granas de 70 a 6 µm em matriz metálica, e com diamantes de 3 e de 1 µm, sobre panos muito duros.

4. Resultados e Discussão

A Figura 2 mostra a conciliação de um lote de 75 amostras analisadas por difração de raios X e método de Rietveld. Considerando-se que muitos minerais quantificados nas amostras são soluções sólidas e grupos de minerais com grandes variações composicionais, é um resultado excelente.

5. Conclusão

A preparação adequada das amostras permite a geração de dados confiáveis e úteis nas etapas de caracterização mineralógica e tecnológica de minérios de minérios de Li derivados de pegmatitos.

6. Agradecimentos

Agradecimentos ao CETEM e ao SCT pela oportunidade, e ao MCTI e CNPq pela bolsa.

Uma abordagem da dinâmica de sistemas aplicada na cadeia de valor dos resíduos eletroeletrônicos no Brasil

A system dynamics approach applied to the electro-electronic waste value chain in Brazil

Emmanuelle Soares de Carvalho Freitas

Bolsista PCI, Administradora, DSc.

Lúcia Helena Xavier

Supervisora, Bióloga, DSc.

efreitas@cetem.gov.br

Resumo

A cadeia de suprimentos reversa envolve a reutilização e reciclagem de produtos, componentes e materiais. A mineração urbana desempenha um papel crucial na recuperação de valor por meio de soluções circulares para o processamento de materiais secundários. No entanto, a complexidade desses sistemas e suas interações apresentam desafios para a eficácia dos processos de mineração urbana. Este estudo sugere o uso de dinâmicas de sistema como ferramenta para analisar e entender esses processos, com foco na gestão de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (EEE) em Desuso, considerando modelos de negócios. A "zona de transição", que se encontra na interseção de diferentes ambientes (futuro e passado), pode ser um ponto de partida ou um retrocesso. Os resultados da pesquisa destacam que os recursos obtidos de REEE estão sujeitos a níveis variados de regulação, o que impacta o movimento de resíduos entre fronteiras. Quanto aos modelos de negócios, existem abordagens para preparação para reutilização e reciclagem, embora em diferentes níveis de maturidade. As descobertas oferecem recomendações preliminares para o desenvolvimento de políticas públicas e estratégias operacionais que promovam a circularidade na gestão de resíduos, incluindo a simplificação das regulamentações transfronteiriças e o aprimoramento de modelos de negócios para aumentar a eficiência da gestão de REEE no contexto da mineração urbana.

Palavras-chave: Palavras-chave: Mineração Urbana; Material Secundário; REEE; Dinâmica de Sistemas.

Abstract

The reverse supply chain involves the reuse and recycling of products, components and materials. Urban mining plays a crucial role in recovering value through circular solutions for the processing of secondary materials. However, the complexity of these systems and their interactions pose challenges for the effectiveness of urban mining processes. This study suggests the use of system dynamics as a tool to analyze and understand these processes, focused on the management of Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE), considering business models approach. The "transition zone", which lies on the intersection of different periods of time (future and past), can be a starting point or a step back. The research

results highlight those resources obtained from WEEE depend on the regulation levels, which impacts the waste movement across borders. As for business models, approaches to preparing for reuse and recycling exist, although at different levels of maturity. The findings provide preliminary recommendations for developing public policies and operational strategies that promote circularity in waste management, including simplifying cross-border regulations and improving business models to increase the efficiency of WEEE management in the context of urban mining.

Keywords: Keywords: Urban Mining; Secondary Material; WEEE; System Dynamics.

1. Introdução

No Brasil, o consumo crescente de produtos eletrônicos gera aproximadamente 2,4 bilhões de kg de resíduos anualmente, tornando o país o maior gerador da América do Sul (Baldé *et al.*, 2024). O Brasil é o segundo maior gerador de resíduos eletroeletrônico nas Américas, com 2,4 Mt, representando 16,6% do total de REEE gerado no continente. A maioria dos países da América Latina, como a Venezuela e o Paraguai, não possuem regulamentação sobre REEE (Baldé *et al.*, 2024). No Brasil, a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) foi estabelecida em 2010 pela Lei nº 12.305 e regulamentada em 2022 pelo Decreto nº 10.936, que introduziu o fluxo de REEE e estabeleceu metas para recuperação e descarte sob um modelo de responsabilidade compartilhada. A gestão ambientalmente adequada desse tipo de resíduo enfrenta desafios devido às dimensões geográficas do Brasil e ao nível de comprometimento do setor informal nas atividades de coleta e reciclagem.

A transição para uma economia circular é essencial para atingir objetivos econômicos e ambientais, substituindo o modelo linear de "produzir-usar-descartar" por sistemas que reintegram resíduos ao ciclo produtivo (Ilankoon *et al.*, 2018). A mineração urbana (MU), que se refere à recuperação de materiais e recursos valiosos a partir de produtos e resíduos que já foram descartados ou estão em desuso nas áreas urbanas, como uma ferramenta da economia circular, possibilita a recirculação de materiais a partir de diversos fluxos produtivos, passa a ser uma abordagem promissora nesse contexto (Arora *et al.*, 2017; Xavier *et al.*, 2021).

Desta forma, o conceito de recurso secundário é introduzido, onde materiais reciclados são processados com base em seu potencial de utilização, e tecnologias como remanufatura e reciclagem são fundamentais para reintegrar esses materiais nas cadeias de produção. Essa transformação dos resíduos ao final de sua vida útil representa um valor agregado e é um desafio a falta de conscientização sobre o valor econômico potencial desses produtos pós-consumo. E a viabilidade de recuperar materiais secundários a partir dos princípios de economia circular e práticas de mineração urbana passa a ser uma alternativa possível.

Os parâmetros dos R's (Reike *et al.*, 2018) oferece uma abordagem estruturada para gerenciar REEE, defendendo estratégias como Recusar, Repensar, Reduzir, Reutilizar, Reparar, Recondicionar,

Remanufaturar, Reaproveitar, Reciclar e Remineralizar. Para lidar com as complexidades desses sistemas, ferramentas como Dinâmica de Sistemas (DS) que é uma ferramenta poderosa para entender e otimizar a MU de REEE, ajudando a identificar interações complexas e feedbacks entre diferentes elementos do sistema são essenciais para analisar dados e apoiar a tomada de decisões por meio de percepções abrangentes sobre as interações da cadeia de valor.

2. Objetivo

Este artigo analisa a cadeia de valor de REEE, focando na recuperação de materiais secundários, integrando princípios de economia circular e dinâmicas de sistemas, por meio de um ciclo fechado que converte REEE em insumos viáveis para a produção, promovendo a recuperação de valor e favorecendo a reutilização de materiais.

3. Metodologia

O processo metodológico deste estudo envolveu várias etapas dinâmicas. Na primeira fase, foi realizada uma pesquisa bibliográfica para consolidar aspectos relacionados à utilização de materiais secundários em ambientes produtivos. Em seguida, foi construído um modelo integrativo baseado nos princípios da economia circular, visando facilitar o desenvolvimento de um modelo causal utilizando dinâmica de sistemas. Para isso, utilizamos o software Vensim PLE, que permitiu a criação de modelos com funções como estoques, fluxos e variáveis, proporcionando uma visualização clara das relações entre os elementos do sistema estudado. O desenvolvimento do modelo causal seguiu etapas que incluíram a identificação de variáveis e componentes na gestão dos Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (REEE), o estabelecimento de relações causais, a modelagem de laços de feedback e a validação do modelo, assegurando sua precisão em refletir as dinâmicas do sistema.

O modelamento aqui empregado é do tipo “*Soft*”, que proporciona informações qualitativas. A etapa final incluiu a interpretação dos resultados e a elaboração de conclusões. Com base nas informações analisadas, foi desenvolvida uma estrutura circular que possibilita a valorização de matérias-primas derivadas de REEE.

4. Resultados e Discussão

Neste caso, a dinâmica de sistemas ajudou a identificar interações complexas e feedbacks entre diferentes elementos do sistema, uma vez que a dinâmica de sistemas permite modelar as interações entre diferentes componentes, como a geração de resíduos, as taxas de coleta e reciclagem, e a demanda por materiais recuperados, ajudando a visualizar como mudanças em uma parte do sistema podem afetar o todo.

O modelo de gestão de REEE proposto integra estratégias que fecham ciclos, seguindo o conceito de economia circular. Esse modelo, composto por dois módulos—mineração urbana e economia circular—ilustra como os princípios da EC se aplicam à cadeia de valor dos resíduos eletrônicos e orienta a implementação de estratégias circulares (Figura 1). O aproveitamento de materiais secundários depende do volume coletado

e da especialização de novos modelos de negócios, além da maturidade do quadro regulatório. A gestão de REEE é um sistema complexo que envolve interações e feedbacks entre população, produção e consumo. A transição para o pensamento sistêmico, ou zona de transição (ZT), é vista como uma mudança fundamental na gestão deste resíduo.

O diagrama de loop causal (Figura 1) ajuda a identificar fatores que influenciam o descarte inadequado e a reciclagem. Os parâmetros utilizados por Reike *et al.* (2018), mencionados na página 2, serviram como base para desenvolver o modelo causal de dinâmica de sistemas, que incluem processos de feedback (Sterman *et al.*, 2015).

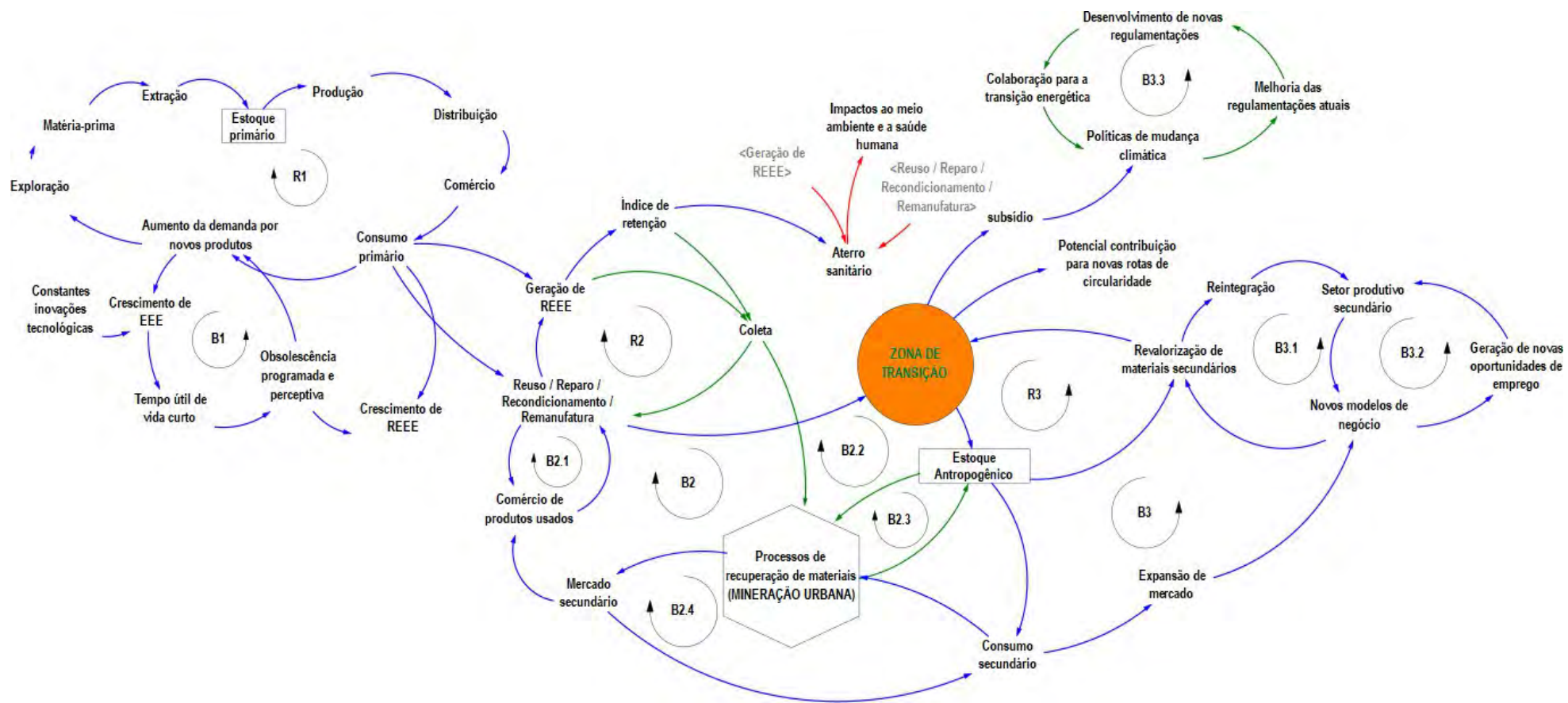


Figura 1: Diagrama conceitual dos agentes que pertencem a cadeia de valor dos REEE.

De acordo com Senge (2002), existem diferentes tipos de sistemas, e este artigo se concentra no tipo "limites ao crescimento", que inclui loops de reforço e equilíbrio. O modelo identifica treze loops, mostrando como a disponibilidade de matérias-primas e a produção afetam a quantidade de resíduos gerados e sua gestão. O aumento na produção de equipamentos leva a um maior volume de produtos nas mãos dos consumidores, que, por sua vez, resulta em mais resíduos, tanto pela obsolescência programada quanto pela mudança nos padrões de consumo que gera uma obsolescência perceptiva, onde o consumidor cria um ideia de que o produto está ultrapassado, gerando defeitos ou diminuindo a vida útil do produto (loops R1/B1).

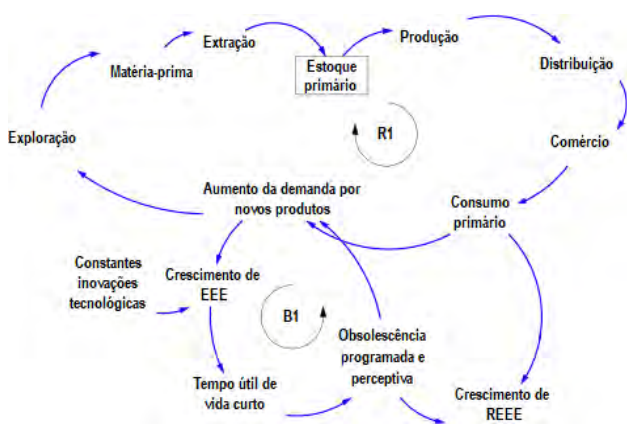


Figura 2: Diagrama de loop causal R1/B1.

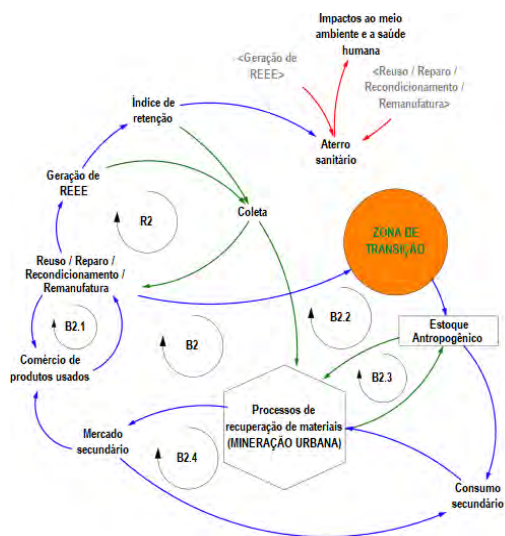


Figura 3: Diagrama de loop causal R2/B2/B2.1.

Na análise de Cucchiella et al. (2015), a geração de resíduos cresce entre 3% e 5% anualmente, com apenas 3% dos resíduos eletroeletrônicos sendo reciclados em 2019 (UN, 2019). Na Figura 2, o loop R2 destaca que o aumento dos resíduos resulta em maior quantidade de REEE destinados de forma inadequada, enquanto os loops B2, B2.1, B2.2 e B2.3 mostram que a valorização dos resíduos (Mineração Urbana) pode colaborar para a aceitabilidade de reprodutos, viabilizando e beneficiando o mercado secundário (produtos usados).

A Figura 3 apresenta a zona de transição, que é uma área que fica na intersecção entre diferentes ambientes (futuro e passado), pode ser um ponto de partida ou um retrocesso. (loop R3/B3, B3.1, B3.2 e B3.3), contribuindo para novas rotas de circularidade por meio da reintegração desses recursos dentro de novas cadeias produtivas, possibilitando o desenvolvimento de novos modelos de negócios, que geram oportunidades de emprego e expansão do mercado, reforçando a valorização dos materiais secundários. Além disso, pode ser crucial para viabilizar incentivos que colaborem para melhorias e/ou atualizações das regulamentações para o setor.

atividades da mineração urbana e identifiquem que diferentes políticas de incentivo (como subsídios para a reciclagem ou campanhas de conscientização) afetam a cadeia de valor, ajudam a formular políticas mais eficazes que ajudem a identificar os fatores que influenciam a coleta de resíduos eletroeletrônicos, possibilitando estratégias mais eficazes resultar em uma gestão mais eficaz, sustentável e integrada.

6. Agradecimentos

Agradeço ao grupo R3minare pelo companheirismo. Ao CNPq, pelo apoio financeiro em forma de concessão de bolsa (301999/2023-6) e ao CETEM pelo apoio tecnológico.

7. Referências Bibliográficas

ARORA, R., PATEROK, K., BANERJEE, A., SALUJA, M.S., 2017. **Potential and relevance of urban mining in the context of sustainable cities**. IIMB Manag. Rev. 29, 210-224. <https://doi.org/10.1016/j.iimb.2017.06.001>.

BALDE, C.P., *et al.*, **The Global E-Waste Monitor 2024. Quantities, Flows, and the Circular Economy Potential**. United Nations University (UNU)/United Nations Institute for Training and Research (UNITAR) – cohosted SCYCLE Programme, International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Rotterdam, 2024.

BRASIL. Lei nº 12.305/10. **Política Nacional de Resíduos Sólidos**. 2010 b. Brasília. https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm.

BRASIL. Decreto nº 10.240/20. **Implementação de sistema de logística reversa de produtos eletrônicos e seus componentes para uso doméstico**. Brasília http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2019-2022/2020/Decreto/D10240.htm.

REIKE, D., VERMEULEN, W.J.V. & WITJES, S. (2018): **The circular economy: New or Refurbished as CE 3.0?**

- **Exploring Controversies in the Conceptualization of the Circular Economy through a Focus on History and Resource Value Retention Options**, Resources, Conservation and Recycling, 135, 246-264. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.08.027>

SENGE, P. M. **The Fifth Discipline: Art and Practice of the Learning Organization**. 13a ed. São Paulo: Best Seller, 2002.

STERMAN, J. D. *et al.*, **System dynamics perspectives and modeling opportunities for research in operations management**. Journal of Operations Management, 2015.

UNITED NATIONS, 2019. <https://population.un.org/wpp/Download/Standard/Population/>

XAVIER, L.H., OTTONI, M., LEPAWSKY, J., **Circular economy and e-waste management in the Americas: Brazilian and Canadian frameworks**, Journal of Cleaner Production, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126570>.

Aplicação de microfluorescência de raios X na determinação da distribuição de elementos críticos, mineralogia modal e textura de minérios: Um estudo de caso com amostra de minério aurífero com elementos críticos associados

Application of micro X-ray fluorescence in the determination of critical element distribution, modal mineralogy and textures of ores: A case study with gold ore sample with associated critical elements

Felipe Emerson André Alves
Bolsista PCI, Geólogo, D.Sc.

Reiner Neumann
Supervisor, Geólogo, D. Sc.

Resumo

A eficiência do uso de microfluorescência de raios X no mapeamento de elementos econômicos, determinação de mineralogia modal e na descrição de texturas foi testada em um estudo de caso com um intervalo aurífero de sulfeto maciço do depósito Zona Basal (recurso inferido de 32 koz [781 kt/1.28 g/t] de Au – Jaguar 2023) localizado na porção noroeste do Quadrilátero Ferrífero. A distribuição espacial de Au, As, Sb, Pb e Zn, bem como a mineralogia dos seus carreadores foi definida. A comparação com resultados independentes gerados por microscopia eletrônica de varredura permitiu discutir diferentes aspectos do método, que tem como principal vantagem a automação na aquisição expedita de um grande volume de dados composicionais. Isso torna a microfluorescência de raios X uma ferramenta versátil capaz de preencher a lacuna no conhecimento de aspectos fundamentais para a prospecção e processamento de minérios auríferos. Sua eficiência na determinação da distribuição espacial de elementos econômicos permite a utilização dos resultados produzidos na triagem de áreas de detalhe das amostras estudadas para análises mais detalhadas por técnicas analíticas mais sofisticadas, reduzindo tempo e custo na etapa de caracterização tecnológica de minérios.

Palavras-chave: caracterização tecnológica; ouro; elementos críticos; microfluorescência de raios X; Quadrilátero Ferrífero.

Abstract

The feasibility of using benchtop micro X-ray fluorescence spectrometry in mapping economic element distributions, determining modal mineralogy, and describing ore textures was tested in a case study of an auriferous massive sulfide intercept from the Zona Basal deposit (inferred resource: 32 koz Au [781 kt/1.28 ppm] – Jaguar 2023), in the northwestern Quadrilátero Ferrífero. The spatial distribution of Au, As, Sb, Pb, and Zn, as well as the mineralogy for these elements were assayed. Comparative analysis with scanning electron microscopy provided valuable insights into aspects of this method. The automated acquisition of

large volumes of compositional data turns benchtop micro X-ray fluorescence spectrometry into a useful tool for filling knowledge gaps in the exploration of economic elements in gold deposits and advancing the understanding of ore processing performance. Its efficiency in assessing the spatial distribution of economically important elements makes it an effective screening tool, enabling targeted selection of sample areas for more sophisticated analyses, reducing the time and cost involved in ore technological characterization.

Key words: technological characterization; gold; critical elements; micro X-ray fluorescence spectrometry; Quadrilátero Ferrífero.

1. Introdução

Nos anos recentes, a varredura elementar de materiais geológicos utilizando instrumentos de bancada capazes de medir fluorescência de raios X em uma escala micrométrica (i.e. micro-FRX) foi introduzida com sucesso nas áreas ambientais, exploratórias, mineração e indústria extrativa (SIRBESCU et al., 2023). Entre as vantagens do uso da técnica, destaca-se a sua capacidade de realizar o mapeamento geoquímico qualitativo ou quantitativo em 2D da superfície de amostras com poucos requisitos de preparação, sua resolução espacial $<20 \mu\text{m}^2$, bem como o caráter não-destrutivo da análise por esse tipo de instrumento (BARKER et al., 2021). A publicação de pesquisas com a aplicação de micro-FRX tem se tornado bastante regular, destacando-se os estudos que realizam o mapeamento químico de amostras de minerais de interesse econômico (SIRBESCU et al., 2023), a determinação da mineralogia de amostras de minérios e até mesmo a análise direta de amostras de rocha e de testemunhos de sondagem (BARKER et al., 2021). Essas publicações deixam em evidência o potencial dessa metodologia na caracterização de recursos minerais (SIRBESCU et al., 2023), que corresponde a uma etapa fundamental no desenvolvimento de rotas energeticamente eficientes para a recuperação de minerais produzidos pela indústria (FRENZEL et al., 2023).

A transição para um futuro com geração de energia com baixas emissões de CO₂ requer uma produção mineral acima dos níveis historicamente altos já alcançados pela indústria. Metais frequentemente considerados críticos [e.g. C, Co, Ga, In, Li, os elementos do grupo da platina (PGEs), os elementos terras raras (ETRs), Sb, Se, Te, Th, e Zr, entre outros] e geralmente produzidos como um subproduto da exploração de outras commodities principais serão primordiais nesse contexto (MCNULTY; JOWITT, 2022). Embora a humanidade tenha obtido êxito em encontrar e produzir algumas matérias-primas (e.g. Cu, Ni, Zn e Fe) como produtos principais de operações de mineração que atuam na fronteira da tecnologia, atender à crescente demanda por bens minerais tem representado um desafio para a indústria, pois a qualidade de vários tipos de depósitos de minérios disponíveis para extração diminuiu (MUDD et al., 2017), ao passo que se tornou difícil encontrar novos depósitos minerais comercialmente viáveis. Esses fatores possuem implicações econômicas e ambientais críticas, pois minérios de baixa qualidade tipicamente apresentam teores menores em associações mineralógicas e texturas mais complexas. Tais características implicam em

um gasto maior de energia para extração e, além disso, a exploração desses depósitos complexos tende a resultar na produção de maiores volumes de resíduo (FRENZEL et al., 2023). A incorporação de micro-FRX ao *workflow* analítico empregado, em conjunto com a descrição básica de amostras de sondagem por técnicas convencionais, tem o potencial de aumentar a eficiência da caracterização tecnológica de amostras de minérios. A automação da aquisição de grandes volumes de dados composicionais é uma grande vantagem desta técnica e os dados produzidos poderão ser utilizados para orientar a seleção de amostras para análises mais sofisticadas.

A porção noroeste do Quadrilátero Ferrífero, uma importante província metalogenética do Brasil, é marcada pela ocorrência de diferentes depósitos auríferos nos quais o Au ocorre associado a outros metais economicamente importantes, que são freqüentemente interpretados como um recurso mineral crítico (e.g. As, Zn, Sb e W no depósito Zona Basal – ALVES et al., 2022; e Bi e Te no depósito São Sebastião – BRANDO-SOARES et al., 2022). Sondagens conduzidas como parte de um projeto exploratório no depósito Zona Basal interceptaram níveis auríferos (7.11 g/t de Au) de sulfeto maciço com arsenopirita (FeAsS), jamesonita (Pb₄FeSb₆S₁₄), boulangerita (Pb₅Sb₄S₁₁), esfalerita (ZnS) e bournonita (CuPbSbS₃). Embora o recurso mineral associado a esses outros elementos disponíveis nesse depósito ainda não tenha sido estimado, o reconhecimento dessas fases chama atenção para a possibilidade de sua recuperação como subproduto da exploração do Au.

2. Objetivos

Essa pesquisa tem por objetivo conduzir um estudo de caso com a caracterização tecnológica por micro-FRX e microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma amostra de sondagem do intervalo aurífero com sulfeto maciço previamente descrito. Seus objetivos específicos envolvem: (1) determinar a distribuição de metais de relevância econômica na amostra estudada; (2) avaliar a acurácia da micro-FRX no processo de quantificação da mineralogia modal de uma amostra; (3) comparar o grau de detalhe da descrição textural do minério por micro-FRX com o grau de detalhe da mesma descrição por microscopia eletrônica de varredura; e (4) avaliar a eficiência da utilização de mapeamentos elementares por micro-FRX no processo de seleção de áreas de interesse para análises detalhadas por microscopia eletrônica de varredura.

3. Material e Métodos

O material utilizado nessa pesquisa envolve uma amostra com ~13 cm de comprimento por ~2 cm de largura de um intervalo aurífero de sulfeto maciço interceptado por uma etapa de sondagem exploratória do depósito Zona Basal, localizado no estado de Minas Gerais próximo a mina Turmalina. Uma superfície plana da amostra foi desbastada em disco diamantado metálico com cristais de diamante de 6 µm de diâmetro e polido com panos de polimento e suspensão de diamante de 3 e 1 µm. Uma porção menor da amostra, com diâmetro de ~30 mm, foi cortada para embutimento em resina epóxi e produção de uma seção que foi polida de forma mais extensiva do que a amostra inteira.

A fração remanescente da amostra foi mapeada em duas partes por micro-FRX utilizando-se um equipamento Bruker M4 Tornado plus. As análises foram realizadas excitando-se a amostra com toda a faixa de raios X produzida a partir da aplicação de uma tensão de 50 kV com 600 μ A a um tubo de Rh – isso envolve os raios X característicos associados às diferentes transições eletrônicas no Rh e também todo o espectro de raios X associado à radiação *Bremsstrahlung*. Os raios X produzidos foram colimados em um caminho óptico policapilar, de modo a iluminar uma área com diâmetro nominal de 20 μ m na superfície focada plana normal à direção de propagação do feixe. Os mapeamentos foram realizados utilizando-se um tamanho de pixel equivalente a 20 μ m e os raios X característicos produzidos na amostra foram medidos por 2 detectores Bruker Nano Analytics SDD VH50LE com aberturas de 60 mm² e janelas SLEW. Foi utilizado um tempo de acumulação de sinal por pixel de 20 ms e a análise foi realizada em ambiente com pressão controlada a ~2 mbar. A seção polida foi analisada com as mesmas condições, porém com um tamanho de pixel igual a 14 μ m. A aquisição feita na seção polida foi processada utilizando-se o software AMICS Process.

Após a análise por micro-FRX, a seção polida foi recoberta por carbono e um mosaico de imagens de elétrons retroespalhados foi produzido utilizando-se um MEV *field-emission-gun* Zeiss Sigma 300 VP. As imagens que compõem o mosaico foram adquiridas utilizando-se 20 kV de tensão de aceleração de elétrons e uma abertura de 30 μ m e mais tarde foram tratadas utilizando-se o software ImageJ.

4. Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta uma imagem da amostra estudada, a localização das áreas mapeadas por micro-FRX e os mapas de intensidades de raios X característicos dos elementos As, Pb, Sb, Zn e Au. Considerando o espectro de raios X correspondente ao mapeamento de toda a área, uma estratégia com linhas de raios X característicos específicas foi adotada para descrever graficamente a distribuição dos elementos de interesse. Devido a presença conjunta de As e Pb na mesma amostra, a linha $K\beta$ do As (11.726 keV) e $L\beta$ do Pb (12.614 keV) foram escolhidas, para evitar a sobreposição da linha $K\alpha$ do As (10.543 keV) com a $L\alpha$ do Pb (10.551 keV). Da mesma forma, as linhas $K\alpha$ de Sb (26.359 keV) e Zn (8.639 keV) foram escolhidas por não se sobreporem a nenhum outro elemento presente na amostra em quantidades detectáveis pela análise realizada. Os mapas de distribuição mostram que As predomina sobre os demais elementos nas duas regiões estudadas, estando associado a níveis disseminados e maciços de arsenopirita. Os mapas de Pb e Sb mostram uma forte correlação espacial para a distribuição desses dois elementos, que estão associados principalmente com a presença de jamesonita e boulangerita. Uma discreta variação de intensidade do sinal do Pb permite a separação das áreas de ocorrência desses dois minerais distintos, com a jamesonita ocorrendo na região com menor intensidade do sinal desse elemento e a boulangerita na região de maior intensidade. Zinco é menos abundante e ocorre nos níveis de sulfetação disseminada e maciça, estando associado principalmente à presença de esfalerita. A condição de análise utilizada permitiu a excitação das linhas de raios X característicos $L\alpha$, $L\beta$, $L\gamma$ e $M\alpha$ do Au, sendo que a linha $L\alpha$ é a menos interferida por outros

elementos presentes na amostra. Sua pequena sobreposição com a linha $K\beta$ do Zn foi corrigida, de modo que a distribuição do Au foi representada subtraindo-se o sinal da linha $K\beta$ do Zn e o sinal de uma pequena região de background em 9.886 keV do sinal correspondente à linha $L\alpha$ do Au. A principal limitação nesse modo de determinação da distribuição do Au está em não permitir o reconhecimento de pixels com a associação Au-Zn, se o teor de Zn for muito maior do que o de Au. O espectro de raios X correspondente à área, que envolve os pixels com alto sinal de Au $L\alpha$ destacada na Figura 1, também mostra a presença das demais linhas de raios X característicos do Au ($L\alpha$, $L\beta$ e $L\gamma$), confirmando assim a ocorrência desse elemento. O pequeno tempo de acumulo de sinal por pixel durante a análise sugere que as áreas com sinal elevado para o Au correspondem a minerais essencialmente compostos por esse elemento, sendo o ouro nativo o principal candidato.

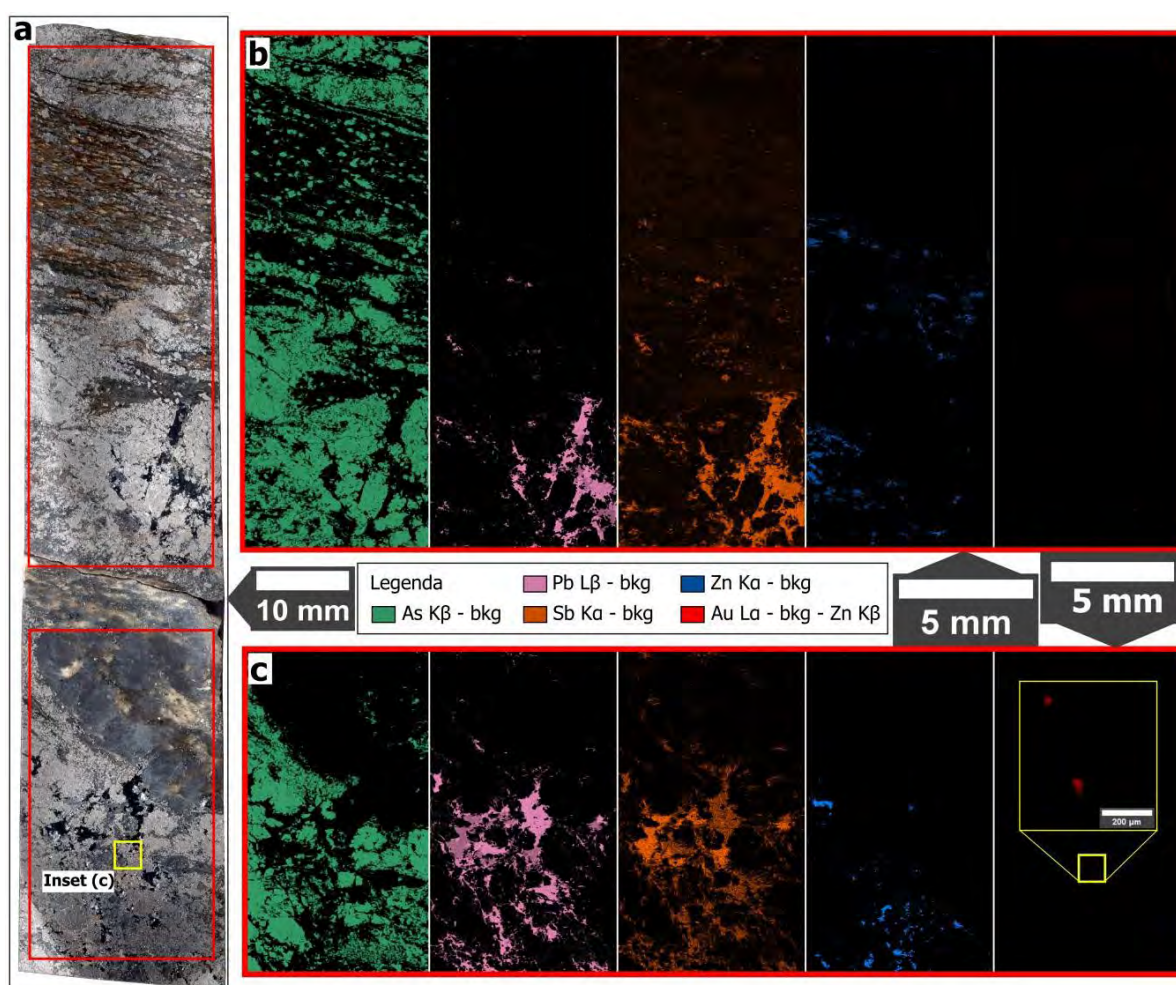


Figura 1. Imagem óptica da amostra de sondagem e mapas de raios X correspondentes aos elementos As, Pb, Sb, Zn e Au para as duas partes do mapeamento realizado.

A Figura 2 mostra o resultado do processamento do mapeamento da seção polida por micro-FRX utilizando-se o software AMICS (à esquerda) e o resultado da segmentação das fases minerais por tons de cinza na imagem de elétrons retroespalhados utilizando-se o software ImageJ (à direita). Embora não esteja presente na Figura 2, esfalerita (0.2% em area) e bournonita (0.3%) foram quantificados por micro-FRX, mas não

foram reconhecidos no mosaico de elétrons retroespalhados. A diferença na mineralogia modal obtida pelos dois métodos reflete a tendência que a micro-FRX possui para superestimar minerais compostos de elementos com raios X de alta energia e subestimar aqueles compostos de elementos de raios X de baixa energia. No caso estudado, isso se manifesta nos altos teores de arsenopirita e baixos teores de quartzo e mica conforme a quantificação por AMICS, e está associado principalmente à classificação errônea de pixels de borda entre dois minerais e pixels que envolvem um mineral leve sobreposto a um mineral pesado. Em ambas as circunstâncias, a classificação do espectro coletado é enviesada por uma estatística não-representativa da intensidade das diferentes linhas de raios X característicos. A menor absorção das linhas de alta energia antes de alcançar o detector faz com que espectros referentes a pixels compostos de um mineral leve eventualmente apresentem algum sinal de um elemento de raio X de alta energia que compõe um mineral pesado presente na borda ou em baixo do referido pixel. A classificação da química medida em mineralogia é feita utilizando-se similaridade de espectros, portanto a presença desse sinal intrusivo pode enviesar a sua correta classificação.

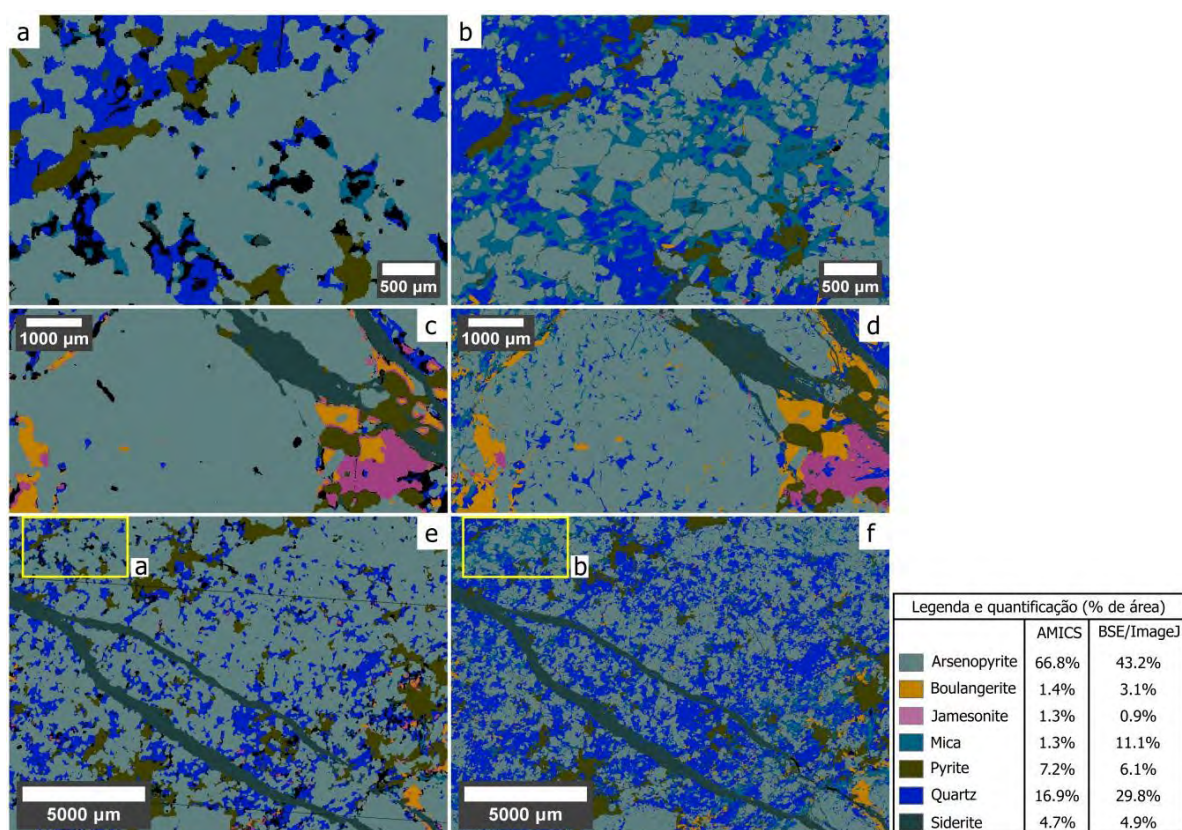


Figura 2. Resultado do processamento do mapa de raios X da seção polida utilizando-se o software AMICS (à esquerda) e da segmentação das fases minerais por tons de cinza utilizando o software ImageJ (à direita).

5. Conclusão

O estudo de caso apresentado demonstra a eficiência da micro-FRX como uma ferramenta complementar para a caracterização mineralógica e textural de minérios auríferos com metais críticos associados. Através

da análise por micro-FRX, foi possível identificar a distribuição e associação de elementos economicamente importantes, assim como rastrear suas principais fases carreadoras. A divergência na mineralogia modal reflete um viés instrumental que favorece o exagero na quantificação de minerais com linhas de alta energia. Nesse âmbito, a realização de microscopia correlativa utilizando os mapas de intensidades de raios X característicos de diferentes energias e o mapeamento mineralógico pode viabilizar a correção da mineralogia modal e o alcance de dados mais acurados. A comparação entre as imagens resultantes do mapeamento mineralógico por micro-FRX e a segmentação das imagens de elétrons retroespalhados mostram que a segunda técnica é capaz de descrever a textura do minério com maior nitidez. A limitação da micro-FRX nesse quesito está associada com a sua resolução espacial para área em superfície (~20 µm²) e profundidade de sinal detectado. No entanto, o grande volume de dados produzido de forma automatizada pela micro-FRX é notável e a técnica superou a segmentação direta do mosaico de elétrons retroespalhados ao identificar esfalerita e bournonita. A determinação da distribuição espacial dos metais de interesse econômico e a correlação da distribuição desses elementos com a imagem óptica da amostra permitem a definição de critérios para a identificação macroscópica dos minerais carreadores. No estudo de caso realizado, o potencial da micro-FRX na triagem de amostras para detalhamento é evidenciado principalmente pela sua capacidade de detectar áreas de ocorrências de ouro nativo diretamente no testemunho. A rapidez na aquisição e processamento e o baixo requisito de extensivas preparações prévias da amostra representam importantes vantagens do método, que pode aumentar a eficiência da prospecção mineral na descrição de testemunhos de sondagem e auxiliar na avaliação concomitantemente de elementos com potencial para subprodutos como os críticos descritos neste trabalho, bem como na compreensão do desempenho do processamento de corpos de minério.

6. Agradecimentos

Ao meu supervisor, Dr. Reiner Neumann e a toda equipe da COAM e SCT. Ao MCTI e ao CNPq pela bolsa PCI e ao CETEM pela oportunidade. À empresa Jaguar Mining Inc. por nos receber e permitir a amostragem e a realização do estudo.

7. Referências Bibliográficas

ALVES, F.E.A.; CORRÊA-NETO, A.V.; BRANDO-SOARES, M.; NEUMANN, R.; DA SILVA, G.M.; PEREIRA-SILVA, G.; VARCA, A.C.; DE SAMPAIO, P.A.B.; SILVEIRA, V.D. Genetic implications from textures, mineralogy, and geochemistry: the case of Zona Basal—a singular polymetallic occurrence in the Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 177, 48, 2022.

BARKER, R.D.; BARKER, S.L.L.; WILSON, S.A.; STOCK, E.D. Quantitative Mineral Mapping of Drill Core Surfaces I: a Method for µ XRF Mineral Calculation and Mapping of Hydrothermally Altered, Fine-Grained Sedimentary Rocks from a CarlinType Gold Deposit. *Economic Geology*, 116, 803–819, 2021.

BRANDO-SOARES, M.; ALVES, F.E.A.; CORRÊA-NETO, A.V.; BERTOLINO, L.C.; ARAÚJO, I.M.C.P.; GOPON, P.; MOZART, M.S. Gold refinement by the fractionation of Bi-enriched partial melts at the Quadrilátero Ferrífero, Brazil: implications on the formation of hypozonal deposits. *Mineralium Deposita*, 57, 781-800, 2022.

FRENZEL, M.; BAUMGARTNER, R.; TOLOSANA-DELGADO, R.; GUTZMER, J. Geometallurgy: Present and future. **Elements**, 19(6), 345–351, 2023.

MCNULTY, B.A.; JOWITT, S.M. Barriers to and uncertainties in understanding and quantifying global critical mineral and element supply. **iScience**, 24(7), 102809, 2021.

MUDD, G.M.; JOWITT, S.M.; WERNER, T.T. The world's by-product and critical metal resources part I: Uncertainties, current reporting practices, implications and grounds for optimism. **Ore Geology Reviews**, 86, 924–938, 2017.

SIRBESCU, M.-L.C.; DORAN, K.; KONIECZKA, V.A.; BRENNAN, C.J.; KELLY, N.M.; HILL, T.; KNAPP, J.; STUDENT, J.J. Trace element geochemistry of spodumene megacrystals: A combined portable-XRF and micro-XRF study. **Chemical Geology**, 621, 121371, 2023.

Determinação analítica de coagulante e de coletor catiônico e suas interações na recirculação de água de processo

Analytical determination of coagulant and cationic collector and their interactions in process water recirculation

Filipe Vasconcelos de Oliveira

Bolsista PCI, Químico

Marisa Bezerra de Mello Monte

Supervisora, Eng. Química, D. Sc.

Resumo

A indústria mineral enfrenta o desafio de aprimorar a eficiência hídrica, especialmente em processos como a flotação por espuma, onde há um esforço crescente para reduzir o consumo de água doce e minimizar o descarte de efluentes. Este estudo teve como objetivo desenvolver uma metodologia que permita quantificar a concentração de coagulante e floculante em água de processo, minimizando seus impactos como interferentes na quantificação de coagulante e de amina residual. Um método colorimétrico, que utiliza dicromato de potássio, como corante, foi adaptado para a quantificação do floculante catiônico. A partir dos dados experimentais obtidos com soluções sintéticas, uma equação foi desenvolvida, aumentando assim, a precisão e permitindo maior controle sobre a composição da água recirculada. A metodologia experimental demonstrou eficácia para quantificar a concentração de coagulante presente na água de recirculação de processos, permitindo uma análise expedita do coagulante e minimizando as interferências nas determinações de amina residual.

Palavras-chave: Coagulante; Coletor catiônico; Reúso de água de processo.

Abstract

The mining industry faces the challenge of improving water efficiency, especially in processes like froth flotation, where there is an increasing effort to reduce freshwater consumption and minimize effluent disposal. This study aimed to develop a methodology to quantify the concentration of coagulant and flocculant in process water, minimizing their impact as interfering agents in the quantification of coagulant and residual amine. A colorimetric method using potassium dichromate as a dye was adapted for the quantification of the cationic flocculant. Based on experimental data obtained from synthetic solutions, an equation was developed, enhancing accuracy and allowing greater control over the composition of recycled water. The experimental methodology proved effective in quantifying the concentration of coagulant present in the recirculated process water, enabling rapid coagulant analysis and minimizing interferences in residual amine determinations.

Keywords: Coagulant; Cationic collector; Process water reuse.

1. Introdução

A indústria mineral enfrenta o desafio de aprimorar a eficiência hídrica, especialmente no processo de flotação, onde há um esforço crescente para reduzir o consumo de água doce e minimizar o descarte de efluentes. Entretanto, a prática de reciclar a água industrial intensifica a concentração iônica dos reagentes residuais, em particular, o coletor catiônico acetato de eteramina, utilizados na flotação e a presença de partículas ultrafinas o que influencia negativamente a eficiência do processo de flotação (NORTHEY, et al., 2019).

Em muitos circuitos de recuperação de água, provenientes de usina de flotação, espessadores e filtros são utilizados para sedimentação dos particulados, com auxílio do emprego de coagulantes/floculantes. O coagulante desempenha um papel crucial na sedimentação dessas partículas finas e ultrafinas, clarificando a água de reuso. Sua principal função é neutralizar cargas de partículas finas e coloidais suspensas na água, promovendo a agregação dessas partículas em flocos maiores que se sedimentam mais facilmente. Esse processo ajuda a reduzir a turbidez e facilita a remoção de impurezas, melhorando a qualidade da água reciclada e minimizando interferências químicas dos reagentes de flotação (ZHOU, et al., 1997).

O monitoramento da composição química da água reciclada garante a qualidade e segurança para o uso industrial e técnicas como a espectrofotometria, que mede a absorção de luz em comprimentos de onda específicos, são úteis para quantificar a concentração de reagentes residuais na água, tais como, coagulantes e aminas (HARRIS, 2012). O presente estudo busca desenvolver um método analítico expedito, com estimativa aproximada da concentração de coagulante na água de reuso, como uma das técnicas para monitorar a composição química da água.

2. Objetivos

Desenvolver uma metodologia que permita quantificar a concentração de coagulante em água de reuso, além de avaliar a interferência da presença de coagulantes na determinação quantitativa de amina residual, coletor catiônico usualmente aplicado durante a concentração de minério de ferro,

3. Materiais e Métodos

3.1. Reagentes e Preparação das Soluções

Três tipos funcionais de compostos orgânicos comerciais foram utilizados neste estudo: coletor catiônico, coagulante e floculante. O coletor utilizado foi o Flotigam 7100 da Clariant Brasil, o coagulante foi o Zalta™ MC526LAD e o floculante foi o Praesto™ 2640.

As soluções foram preparadas utilizando água ultrapura obtida de um purificador de água Milli-Q A10 Gradiente (Millipore, EUA). A solução padrão de dicromato de potássio foi preparada utilizando 147,1 g da amostra estoque P.A de $K_2Cr_2O_7$, em 500mL de água ultrapura sob aquecimento e agitação até a completa solubilidade da amostra, resultando na solução com concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Para a determinação de amina através do método de extração por solvente, utilizou-se clorofórmio e o indicador verde de bromocresol. O indicador é uma solução tamponada em pH 5, preparada inicialmente dissolvendo 200 mg de verde de bromocresol em 50 mL de biftalato de potássio ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) e 22,5 mL de hidróxido de sódio ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$). Em seguida a mistura foi transferida e avolumada para 200 mL em balão volumétrico com água deionizada.

3.2. Determinação Colorimétrica da Concentração de Coagulante em Água de Processo

Foi utilizado o espectrofotômetro HACH DR 3900 com varredura de comprimentos de onda de 190 a 1.100 nm para a determinação colorimétrica dos reagentes avaliados. O equipamento possui alta precisão óptica, com exatidão fotométrica de $\pm 0,005 A$ e precisão de comprimento de onda de $\pm 0,9 \text{ nm}$.

A determinação da concentração de coagulante na água de processo foi realizada mediante uma adaptação à metodologia descrita por Clarke (1990), na qual determina a concentração de floculante catiônico epiclorohidrina-dimetilamina.

O estudo da determinação do coagulante baseia-se na reação entre o dicromato de potássio e o nitrogênio catiônico presente na cadeia cíclica do cloreto de polidialildimetilamônio (PDADMAC). A curva de calibração para o coagulante foi construída a partir da média das absorvâncias obtidas em três curvas de calibração independentes, realizadas na faixa de concentração de 2,0 a 25,0 mg.L^{-1} .

Soluções padrão de coagulante ($2\text{-}25 \text{ mg.L}^{-1}$) foram preparadas por diluição, a partir de uma solução estoque (100 mg.L^{-1}), para cada curva. A cada solução é adicionado 0,5 mL de solução padrão de dicromato de potássio. Após o tempo de reação de aproximadamente 30 min, as absorvâncias foram medidas em triplicata no comprimento de onda de 550 nm.

3.3. Determinação Colorimétrica da Concentração de Amina em Água de Processo

O método de análise da concentração de amina na água de recirculação foi determinada por meio de uma adaptação da metodologia descrita por Monte (1990) e Araújo *et al.* (2009). A formação de um composto amarelado resultante da interação entre o corante verde de bromocresol e a eteramina, seguida de extração desse composto para a fase orgânica usando clorofórmio, permite estabelecer uma relação entre coloração amarelada do composto e à quantidade de amina presente.

A curva de calibração foi preparada a partir de uma solução estoque de Flotigam 7100, com concentração de 100 mg L^{-1} , utilizada para criar padrões de eteramina na faixa de 5 a 40 mg.L^{-1} . Cada padrão foi diluído a 10 mL com água deionizada e, em seguida, transferido para um funil de separação de 60 mL, ao qual foram adicionados 1 mL de solução tampão de verde de bromocresol e 5 mL de clorofórmio. Após agitação vigorosa por 30 segundos, é necessário o tempo de reação de 15 minutos para a completa separação das fases. A fase orgânica foi coletada e as absorvâncias medidas a 418 nm.

4. Resultados e Discussão

4.1. Interferência da Presença de Coagulante na Quantificação de Amina Residual

A interação entre o corante verde de bromocresol e a eteramina resulta na formação de um composto amarelo, cuja intensidade de cor é diretamente proporcional à concentração de amina presente. Essa relação permite a quantificação da amina, conforme pode ser observado na Figura 1 A. No entanto, a adição do coagulante à solução de amina se mostrou um interferente, para a concentração avaliada de 50 ppm, alterando a intensidade da cor amarela e comprometendo a exatidão dos resultados (Figura 1-B).

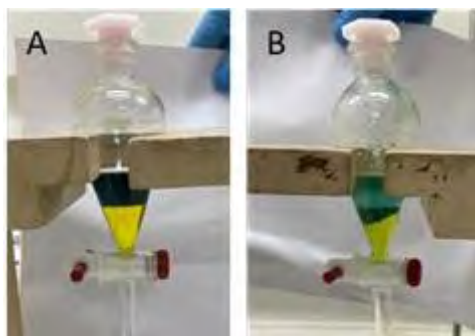


Figura 1. Processo de separação das fases pelo método de extração de amina com clorofórmio, onde (A) apresenta o resultado da técnica para uma solução de 20 ppm de amina, e (B) uma solução de amina (20 ppm) contendo 50 ppm do coagulante

4.2. Quantificação da Concentração de Coagulante em Água de Processo

Na Figura 2 é apresentado o resultado obtido a partir da construção da curva de calibração do coagulante, nas concentrações de 10 a 60 ppm, com a técnica colorimétrica do dicromato de potássio. A curva foi feita em triplicata, e a partir dos resultados obtidos, uma curva de referência foi gerada para as análises subsequentes. Conforme pode ser observado, a absorbância medida é diretamente proporcional à concentração do coagulante, quando medida no comprimento de onda de 550 nm.

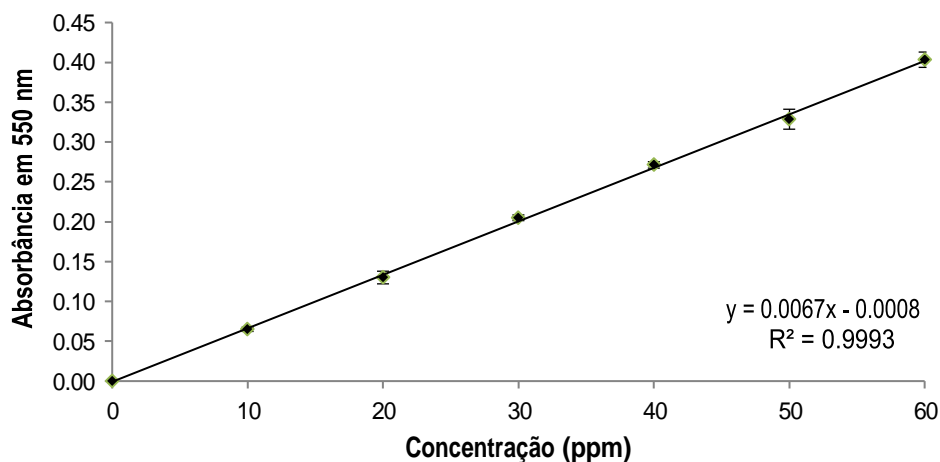


Figura 2. Curva de calibração do coagulante

4.3. Seletividade do Método de Quantificação do Coagulante

A seletividade de um método é um fator importante na escolha de sua aplicação. As águas de reuso geradas nos processos de espessamento e filtração contêm potenciais interferentes, como o coletor catiônico e o floculante. Sendo assim, foi avaliada a seletividade do método proposto com o intuito de distinguir a resposta do coagulante na presença do coletor e do floculante, utilizados na flotação catiônica reversa do minério de ferro.

A Figura 3 apresenta as curvas de absorvância em função da concentração do coletor catiônico e do floculante (a curva de calibração do coagulante é mostrada para efeitos de comparação). Conforme observado na Figura 3, a curva obtida para o floculante mostra que o mesmo não absorve no mesmo comprimento de onda do coagulante. Da mesma forma, a curva obtida para o coletor catiônico não apresentou uma relação direta entre a absorvância medida e a concentração avaliada. A técnica colorimétrica com auxílio do dicromato de potássio não se apresenta adequada para a quantificação do floculante e do coletor avaliados neste estudo. Embora a técnica não pareça eficiente para a quantificação dos mesmos, de forma isolada, ainda assim, há a necessidade de um estudo da interferência dos mesmos em soluções contendo uma mistura desses reagentes.

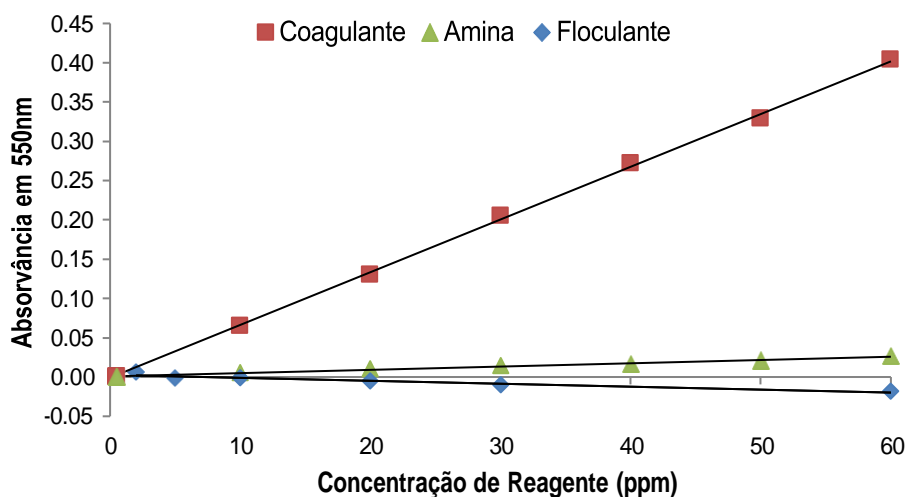


Figura 3. Curva de calibração dos reagentes no método colorimétrico do Dicromato de Potássio.

A Figura 4 apresenta os resultados da influência da presença do coletor na quantificação do coagulante. Para esse fim, foram produzidas cinco curvas de calibração do coagulante, na presença de diferentes concentrações do coletor catiônico (0 a 40 ppm). A partir dos resultados expostos, foi possível observar que a curva de calibração do coagulante sofreu uma interferência diretamente proporcional à concentração de amina no meio. Isso fica evidenciado pela diminuição do coeficiente angular das retas, resultando numa diminuição da sensibilidade, principalmente em concentrações superiores a 30 ppm de coagulante.

Uma ajuste de curvas foi necessário, de forma a encontrar uma função que melhor represente o conjunto de dados experimentais, em particular, os valores de absorvância obtidos para concentrações superiores a 30 ppm. A equação (1) utilizada levou em consideração a diferença entre os valores obtidos na ausência e na presença do coletor e os previstos pela função ajustada.

$$x = \frac{[(0,0004\alpha)+\beta-0,0009]}{0,0067} \quad (1)$$

Onde x é a concentração real do coagulante em medição, α é a concentração do coletor e β é a absorbância registrada na análise.

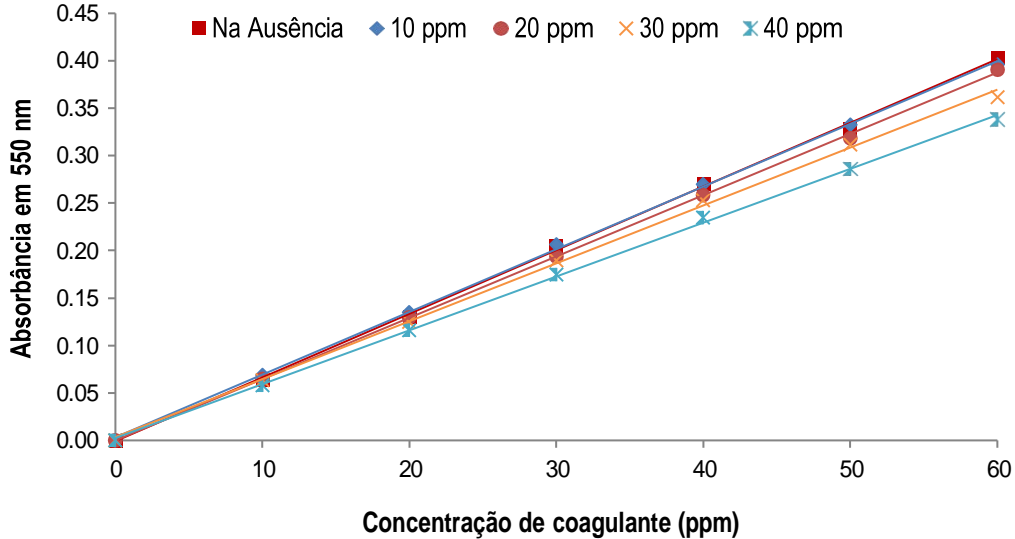


Figura 4. Curvas da concentração de coagulante em função da absorbância, na ausência e na presença de diferentes concentrações do coletor.

4.4. Aplicação das Técnicas Colorimétricas em Amostras de Água Industrial

Amostras de água de reuso, coletadas no Circuito Industrial de Conceição I, Vale, foram analisadas para a determinação das concentrações de coletor e de coagulante. As amostras eram provenientes de diferentes fluxos do circuito, sendo elas, alimentação da flotação, carga circulante do circuito de flotação e do espessador (underflow e overflow). A Tabela 1 apresenta as concentrações de coagulante determinadas para de alíquotas dessas amostras, coletadas nos diferentes fluxos do circuito industrial, aplicando-se o método colorimétrico do dicromato de potássio. Esses resultados foram comparados aos obtidos a partir da fortificação das amostras, ou seja, adicionando uma concentração fixa de coagulante (20 ppm). Além disso, a equação 1 foi aplicada para o cálculo da concentração, levando-se em consideração a interferência da presença do coletor.

Tabela 1. Quantificação de reagentes de flotação nas águas de processo em pontos estratégicos.

Pontos de Amostragem	Concentrações Residuais (ppm)			
	Coletor	Coagulante	Coagulante corrigido pela equação 1	Amostra fortificada
Alimentação da Flotação	8,9	0,00	0,00	13,38
Carga circulante	28,1	0,54	1,99	15,72
Overflow	8,8	5,77	6,21	19,94
Underflow	8,8	1,55	1,88	16,96

A aplicação da técnica colorimétrica mostrou a presença de coletor (amina) residual na água de processo, com um aumento relevante de sua concentração, em particular, na carga circulante. O uso concomitante da técnica do dicromato e ainda aplicando-se a curva de calibração construída para a amostra padrão de coagulante (Figura 2), permitiu identificar concentrações inferiores a 6 ppm, ao longo do circuito. A aplicação de um fator de correção, pelo auxílio da equação 1, mostrou um maior incremento no resultado do valor da concentração, quando os valores de amina residual eram mais expressivos (carga circulante). A diferença observada nos valores obtidos para as amostras de água fortificada (20 ppm de coagulante) foram abaixo do esperado. Isso indica que o método ainda necessita de adequações para elevar a sua eficiência para aplicações em amostras mais complexas.

5. Conclusão

Para a quantificação do coagulante na presença do coletor catiônico, ainda são necessários mais testes para garantir uma melhor aplicabilidade do método. O floculante utilizado no processo não apresentou uma interferência significativa, sendo desconsiderado nessa etapa do estudo.

Os resultados obtidos viabilizam o acompanhamento da concentração de coagulante como uma alternativa no monitoramento da qualidade da água a ser reutilizada na flotação catiônica reversa de minério de ferro. Futuras análises com diferentes concentrações de coagulante, coletor e floculante se fazem necessárias para uma maior varredura da potencial interferência.

6. Agradecimentos

Agradeço ao MCTIC, ao CNPq pela concessão da bolsa, à pesquisadora Marisa Monte pela supervisão no projeto, aos companheiros de trabalho Cristiani Hertel, Máira Nogueira e Leonardo Bastos e, ao CETEM pela infraestrutura para a realização do projeto.

7. Referências Bibliográficas

ARAUJO, D.; YOSHIDA, M.; CARVALHO, C. Colorimetric determination of ether amine greases utilized in the flotation of iron ore. *Journal of Analytical Chemistry*, 64, p. 390-392, 2009.

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

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

MONTE, M. B. D. M. **Interação de aminas e álcoois de cadeia longa na flotação de sais de potássio**. Orientador: OLIVEIRA, J. F. D. 1990. 83 f. (Mestre) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

NORTHEY, S. A. MUDD, G. M. WERNER, T. T. HAQUE, N. YELLISHETTY, M. **Sustainable water management and improved corporate reporting in mining**. *Water Resources and Industry*, 21, 100104, 2019. United States Pharmacopeia. General Chapter, <1225> Validation of Compendial Procedures. USP31-NF 36. Rockville, MD: United States Pharmacopeia, 2024. Disponível em: http://www.uspbpep.com/usp29/v29240/usp29nf24s0_c1225.html.

ZHOU, Z., XU, Z., FINCH, J. A. (1997). Polymer adsorption on froth flotation: The use of coagulants in deinking of paper fibers. *International Journal of Mineral Processing*, 52(2-3), 183-196.

Desenvolvimento de rota hidrometalúrgica para recuperação de níquel e cobalto empregando ácidos orgânicos

Development of a hydrometallurgical route for the recovery of nickel and cobalt using organic acids

Flávio de Almeida Lemos

Bolsista PCI, D.Sc.

Marisa Nascimento

Supervisora, D.Sc.

Resumo

Os ácidos orgânicos são mais fáceis de manipular, biodegradáveis, não emitem gases nocivos para a atmosfera e são menos corrosivos do que os ácidos inorgânicos. Por essas razões, são chamados de lixiviantes verdes. O ácido cítrico mostrou-se o ácido orgânico mais adequado para a lixiviação de níquel e cobalto de minérios saprolíticos, tendo a vantagem de ser mais seletivo para ferro e magnésio em comparação com o ácido sulfúrico, que é frequentemente o agente de lixiviação utilizado na indústria. O presente estudo demonstrou que 59,24% do níquel e a totalidade do cobalto podem ser lixiviados de um minério saprolítico proveniente da região nordeste brasileira, sendo que 99,93% do níquel contido na lixívia pode ser precipitado utilizando uma solução de ácido oxálico, assim como 100% do cobalto.

Palavras-chave: Níquel; cobalto; lixiviação atmosférica; ácido cítrico; ácido oxálico.

Abstract

Organic acids are easier to handle, biodegradable, do not emit harmful gases into the atmosphere, and are less corrosive than inorganic acids. For these reasons, they are called green leachates. Citric acid has proven to be the most suitable organic acid for leaching nickel and cobalt from saprolitic ores, having the advantage of being more selective for iron and magnesium compared to sulfuric acid, which is frequently used as the leaching agent in industry. The present study demonstrated that 59.24% of nickel and all of the cobalt can be leached from a saprolitic ore from the northeastern region of Brazil, with 99.93% of the nickel in the leachate being precipitated using an oxalic acid solution, as well as 100% of the cobalt.

Keywords: Nickel; cobalt; atmospheric leaching; citric acid; oxalic acid.

1. Introdução

Os minerais lateríticos saprolíticos representam cerca de 20% das reservas mundiais de níquel e cobalto e se caracterizam por apresentar um teor mais elevado de magnésio em comparação com outros minérios lateríticos, o que pode resultar em um consumo elevado de agente lixiviante (GEISE, 2019).

A lixiviação atmosférica com ácido sulfúrico tem a desvantagem de não ser seletiva, dissolvendo Fe, Mg, Mn, que geralmente estão contidos nos minérios lateríticos. O controle dos principais parâmetros do processo, como concentração de ácido, razão sólido-líquido, temperatura, tempo de lixiviação e agitação, pode minimizar a solubilização dessas impurezas (SANTOS et al., 2021).

Atualmente, o ácido sulfúrico é o agente de lixiviação mais utilizado comercialmente. No entanto, devido à baixa seletividade desse ácido, a etapa de precipitação seletiva das impurezas é uma tarefa árdua devido às altas concentrações de ferro, magnésio e alumínio na solução lixiviada, o que acarreta elevadas perdas de cobalto e níquel na etapa de precipitação, que precede a extração por solvente que possibilita a obtenção de licores de elevada pureza. Assim, o ácido cítrico é uma opção promissora para a lixiviação de minérios lateríticos (ASTUTI, et al., 2023).

Entre os ácidos orgânicos, o ácido cítrico é o que apresenta maior recuperação de níquel, principalmente para minérios lateríticos serpentínicos, devido à sua baixa reatividade com a goethita. No entanto, o ácido cítrico tem baixo desempenho contra os minérios de limonita. Além disso, o ácido cítrico demonstra maior seletividade na lixiviação de níquel em relação ao ferro e ao magnésio, quando comparado com o ácido sulfúrico (NASAB et al., 2021).

O uso do ácido cítrico em escala industrial, devido à redução do custo de produção, foi viabilizado pela sua produção por via fermentativa utilizando *Aspergillus niger*. Atualmente, o ácido cítrico tem sido utilizado na metalurgia extrativa para a recuperação de urânio, vanádio, zinco, níquel e cobalto (QUI et al., 2021). Apesar do ácido oxálico poder ser obtido por rota biotecnológica, a principal rota utilizada envolve o aquecimento do formiato de sódio a 360°C.

2. Objetivos

Desenvolver uma rota hidrometalúrgica para a recuperação de níquel e cobalto de minério laterítico saprolítico proveniente da mina de Capitão Gervásio (PI), utilizando ácidos orgânicos.

3. Materiais e Métodos

3.1 Testes de lixiviação atmosférica e precipitação de níquel e cobalto

Os testes de lixiviação atmosférica e precipitação de cobalto e níquel foram realizados em um reator de vidro com capacidade de 500 mL. O aquecimento foi efetuado por uma manta de aquecimento IKA modelo C-MAG HP7, acoplada a um termômetro eletrônico de contato IKA modelo ETS-D5. A agitação da suspensão e do licor lixiviado foi realizada com um impelidor de quatro pás inclinadas, acoplado a um agitador mecânico digital. Nos ensaios de lixiviação, foram utilizadas soluções de 1,0 M de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) e 1,3 M de

ácido sulfúrico (H_2SO_4), mantendo-se o teor de sólidos em 20%, a temperatura em 90 °C e o tempo de residência em 4 horas. Já os ensaios de precipitação foram conduzidos com soluções de 1,0 M de sulfeto de sódio (Na_2S) e ácido oxálico ($C_2H_2O_4$), mantendo a temperatura em 90 °C por um período de 1 hora.

3.2 Análises físico-químicas

As concentrações dos metais nas soluções lixiviadas foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica, enquanto os teores de metais no minério e nos resíduos de lixiviação foram analisados por fluorescência de raios X com dispersão de energia. A análise por difração de raios X (XRPD) e a microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (SEM-EDS) foram utilizadas para avaliar e quantificar as fases minerais tanto na amostra de minério quanto nos resíduos de lixiviação, aplicando a metodologia de Rietveld.

4. Resultados e Discussão

A amostra de minério laterítico foi devidamente quarteada e cominuída, e sua composição, determinada por fluorescência de raios X, pode ser vista na Tabela 1. O material da zona saprolítica representa uma etapa intermediária de intemperismo, com teores de NiO entre 2,30% a 3,82%

Tabela 1. Composição do minério laterítico saprolítico da mina de Capitão Gervásio (PI).

	NiO (%)	CoO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	CuO (%)	SiO ₂ (%)
Teores	2,40	0,06	22,80	16,20	7,20	0,38	1,40	0,30	41,90

4.1 Lixiviação atmosférica

Na Tabela 2, são apresentadas as concentrações médias de duplicatas das lixíviadas obtidas em meios cítrico e sulfúrico, com suas respectivas recuperações. Os dados indicaram extrações mais elevadas de Ni, Co, Fe e Mg. No entanto, deve-se observar que concentrações mais altas de ferro e cobalto nas lixíviadas podem acarretar maiores dificuldades na etapa de precipitação de níquel e cobalto.

Tabela 2. Concentrações dos licores de lixiviação e recuperações dos metais de interesse.

Metal	Lixiviação Cítrica		Lixiviação Sulfúrica	
	Concentração (g/L)	Recuperação (%)	Concentração (g/L)	Recuperação (%)
Ni	2,79	59,24	3,65	77,46
Co	0,17	100	0,14	100
Fe	4,34	10,88	10,57	26,51
Mg	11,70	48,15	16,44	67,65

A suspensão lixiviada foi filtrada a vácuo, lavada com água destilada e seca a 60°C por 24 horas, para, em seguida, determinar as fases minerais remanescentes nos resíduos de lixiviação, aplicando a metodologia de Rietveld.

Ao comparar as fases minerais presentes no minério saprolítico e nos resíduos das lixiviações cítrica e sulfúrica, apresentadas na Tabela 3, observou-se a total dissolução da lizardita, o que resultou em elevações nos valores das demais fases nos resíduos. As maiores concentrações de ferro e magnésio obtidas na lixiviação sulfúrica podem ser atribuídas ao maior ataque da clorita e da goethita pelo ácido sulfúrico, em comparação com o ácido cítrico.

Tabela 3. Fases minerais presentes no minério saprolítico e nos resíduos de lixiviação cítrica e sulfúrica.

Fase Mineral	Fórmula Química	Minério Laterítico	Resíduo da Lixiviação Cítrica	Resíduo da Lixiviação Sulfúrica
Anatase	(TiO ₂)	0,9	1,1	1,2
Clorita	(Mg,Al,Fe) ₁₂ [(Si,Al) ₈ O ₂₀](OH) ₁₆	1,7	5,5	4,4
Quartzo	SiO ₂	15,2	23,0	27,8
Goethita	FeO(OH)	5,0	8,9	8,3
Hematita	Fe ₂ O ₃	7,6	11,2	10,5
Magnetita	Fe ₃ O ₄	5,9	7,6	7,8
Lizardita	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	29,0	0,0	0,0
Cromita	(Fe,Mg)(Cr,Al) ₂ O ₄	0,3	2,3	2,2
Clinocloro	(Mg,Fe ²⁺) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	32,1	38,6	34,9
Espinel	MgAl ₂ O ₄	0,3	1,8	2,8
Chamosita	(Fe ²⁺ ,Mg,Fe ³⁺) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH,O) ₈	1,9	0,0	0,0

4.2 Precipitação de níquel e cobalto.

Os testes de precipitação de níquel e cobalto foram realizados apenas nas lixívia cítricas obtidas em estudos anteriores. Cabe salientar que foram feitos testes exploratórios utilizando solução 1,0 M de NaOH; no entanto, a precipitação de níquel e cobalto ocorreu apenas em valores de pH acima de 10, com elevada precipitação de ferro. Dessa forma, esses resultados não foram apresentados neste estudo.

Na Tabela 4, são apresentadas as concentrações das soluções cítricas antes e após os testes de precipitação. Quando o Na₂S foi utilizado como agente precipitante, observou-se uma redução nas precipitações de Ni, Co e Fe à medida que o valor do pH da solução diminuía. A seletividade do processo também diminui com a redução do pH, pois a razão das concentrações [Fe]/[Ni] diminui. Não foi observada precipitação de magnésio quando foi utilizada a solução 1,0 M de Na₂S.

A utilização de diferentes quantidades de solução de ácido oxálico 1,0M como agente precipitante mostrou que praticamente todo níquel e cobalto foram precipitados, sem que houvesse precipitação significativa de ferro. Contudo, foi observada uma expressiva precipitação de magnésio, o que em princípio não se mostra um impeditivo, visto que este metal não interfere no circuito de extração por solvente de Ni/Co.

Tabela 4. Concentrações da lixívia em meio cítrico e licores precipitados com Na₂S e C₆H₈O₇.

Amostras	Ni (g/L)	Co (g/L)	Fe (g/L)	Mg (g/L)
Licor lixiviado – Meio cítrico	2,75	0,140	5,69	8,98
Licor precipitação Na ₂ S 11,7 g/L _{lixívia} – pH 3,0	0,31	0,001	2,52	8,54
Licor precipitação Na ₂ S 11,7 g/L _{lixívia} – pH 2,0	1,94	0,109	3,97	8,36
Licor precipitação Na ₂ S 11,7 g/L _{lixívia} – pH 1,0	2,06	0,122	4,05	8,48
Licor precipitação C ₆ H ₈ O ₇ 22 g/L _{lixívia}	0,017	0,002	3,94	5,41
Licor precipitação C ₆ H ₈ O ₇ 45 g/L _{lixívia}	0,001	0,002	3,03	2,68
Licor precipitação C ₆ H ₈ O ₇ 90 g/L _{lixívia}	0,001	0,002	2,58	2,47

As suspensões geradas na etapa de precipitação foram filtradas a vácuo, os sólidos lavados com água destilada e colocados em estufa a 60°C por 24 horas. Na Tabela 5, são apresentadas as composições dos sólidos obtidos, determinadas por fluorescência de raios X.

Tabela 5. Análise de Fluorescência de raio X dos sólidos gerados na etapa de precipitação.

Amostras	NiO (%)	Co ₃ O ₄ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	MnO (%)	ZnO (%)	CuO (%)
Precipitado Na ₂ S 11,7 g/L _{lixívia} – pH 3,0	7,5	0,53	8,5	< 0,1	nd	< 0,1	2,3
Precipitado C ₆ H ₈ O ₇ 45 g/L _{lixívia}	8,3	0,46	< 0,1	19,3	1,2	< 0,1	1,1

4.3 Fluxograma Proposto

A partir dos dados obtidos no presente estudo, foi proposto um fluxograma simplificado para obtenção de soluções de níquel e cobalto de elevada pureza a partir da lixiviação cítrica de minério saprolítico.

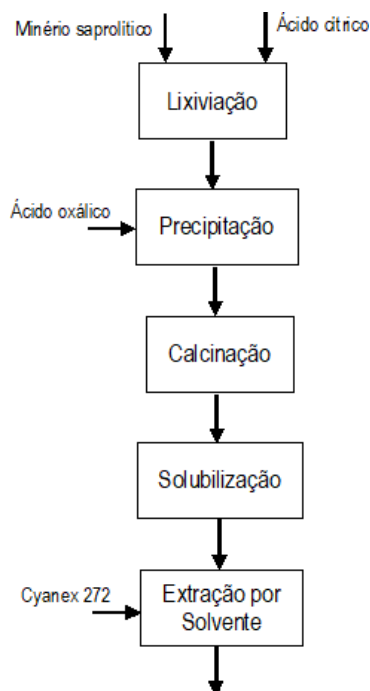


Figura 1. Fluxograma simplificado da rota hidrometalúrgica para recuperação de níquel e cobalto de minérios saprolíticos empregando ácidos orgânicos.

5. Conclusão

Os testes de lixiviação empregando ácido cítrico como agente lixiviante apresentaram uma recuperação média de níquel, cobalto, ferro e magnésio de 59,24%, 100%, 10,88% e 48,15%, respectivamente.

Os resultados obtidos utilizando ácido oxálico indicaram uma precipitação de 99,93% de níquel, 100% do cobalto e 34,19% do magnésio, não sendo detectado a presença de ferro, mostrando a viabilidade do emprego de solução 1,0M de ácido oxálico na precipitação de níquel e cobalto de lixívia cítricas.

6. Agradecimentos

A autor 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. Marisa Nascimento, ao Dr. Reiner Neuman, e a todas e todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

7. Referências Bibliográficas

ASTUTI, W.; NURJAMAN, F.; MUFAKHIR, F. R.; SUMARDI S., AVISTA, D., WANTA, K. C.; PETRUS, H. T. B. M. A novel method: Nickel and cobalt extraction from citric acid leaching solution of nickel laterite ores using oxalate precipitation. *Minerals Engineering*. v. 191, 2023.

GIES 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, 2019.

NASABA, M. H.; NOAPARASTA, M.; ABDOLLAHIA, H.; AMOOZEGAR, M. A. 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.

QIU, L.; GAO, W.; WANG, Z.; LI, B.; SUN, W.; GAO, P.; SUN, X.; SONG, B.; ZHANG, Y.; KONG, T.; LIN, H. Citric acid and AMF inoculation combination–assisted phytoextraction of vanadium (V) by *Medicago sativa* in V mining contaminated soil. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 28, p. 67472–67486, 2021.

SANTOS ALA, BECHELENI EMA, VIANA PRM, PAPINI RM, SILVAS FPC, ROCHA SDF. Kinetics of atmospheric leaching from a brazilian nickel laterite ore allied to redox potential control. *Mining, Metallurgy & Exploration* (2021) 38:187–201.

Caracterização química de amostras geológicas por fluorescência de raios-X

Chemical characterization of geological samples by X-ray fluorescence

Gabriel Delier Santos da Silva
Bolsista PCI, Técnico em química.

Arnaldo Alcover Neto
Supervisor, Químico, D.Sc.

Resumo

O titânio é um metal que possui muitas aplicações, e a caracterização de seus minerais é essencial. A espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica adequada para essa caracterização. Esse estudo focou em encontrar o melhor método de preparo de amostras de minério de titânio, comparando prensagem e fusão. Foram utilizados dois materiais de referência certificados (MRCs), CGL 129 e NIST 670. Para o CGL 129, foram testados dois aglomerantes e dois fundentes, enquanto para o NIST 670, apenas fusão com $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ numa maior proporção mássica, já que este MRC já foi prensado e fundido com a mistura de fundente $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{LiBO}_2$ no trabalho anterior. As análises por FRX mostraram que as fusões com $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{LiBO}_2$ tiveram recuperações satisfatórias, 103% e 102%, respectivamente, enquanto as amostras prensadas com WAX e H_3BO_3 tiveram recuperações mais baixas (89% e 84%, respectivamente). Para o NIST 670 foi obtida recuperação satisfatória (101%). Todos os desvios padrão relativos (RSD) foram satisfatórios (< 5%).

Palavras-chave: titânio, fluorescência de raios-X, prensagem, fusão.

Abstract

Titanium is a metal that has many applications, and the characterization of its minerals is essential. X-ray fluorescence spectrometry (XRF) is a suitable technique for this characterization. This study focused on finding the best method for preparing titanium ore samples, comparing pressing powder and melting procedures. Two certified reference materials (CRMs) were used, CGL 129 and NIST 670. For CGL 129, two binders and two fluxes were tested, while for NIST 670, only fusion with $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ in a higher mass proportion, as this MRC was already pressed and fused with mixture $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{LiBO}_2$ in the previous work. XRF analyzes showed that the fusions with $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{LiBO}_2$ had satisfactory recoveries, 103% and 102%, respectively, while the samples pressed with WAX and H_3BO_3 had lower recoveries (89% and 84%, respectively). For NIST 670, satisfactory recovery was achieved (101%). All relative standard deviations (RSD) were satisfactory (< 5%).

Keywords: titanium, X-ray fluorescence, pressing powder, fusion.

1. Introdução

“Minerais estratégicos” são aqueles com crescente importância e impacto tecnológico e econômico. Nesta classificação destaca-se o titânio, com aplicações amplas nos mais diversos segmentos industriais, tornando a caracterização de seus minerais portadores fundamental para potencializar o aproveitamento dos recursos. A espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica extremamente poderosa e versátil, multi-elementar, permitindo análises qualitativas e quantitativas de amostras líquidas e sólidas sem a necessidade de digestões por via úmida (BROWER, 2003). Dependendo do tipo de amostra, será necessário que a amostra seja preparada adequadamente, por prensagem ou fusão.

2. Objetivos

Este trabalho teve como objetivo estudar as melhores condições de preparação de amostras de minério de titânio por procedimentos de prensagem e fusão a partir da avaliação dos resultados obtidos com materiais de referência certificados (MRCs).

3. Material e Métodos

Nesta etapa do projeto, foram utilizados dois MRCs, CGL 129 – Titanium ore “TiH” e NIST 670 – Rutile Ore, utilizado no trabalho anterior (SILVA e NETO, 2023). O MRC CGL 129 foi prensado com ácido bórico P.A., (H_3BO_3) da Scharlau, e cera em micro pó, Hoechst wax C micropowder ($C_{38}H_{76}NO_2$) da Merck, na proporção de 2,0 g: 0,6 g (amostra / aglomerante) utilizando uma prensa Vaneox, modelo FluXana. Para a fusão, foi utilizada uma máquina de fusão FORJ (Malvern Panalytical), e os fundentes, tetraborato de lítio ($Li_2B_4O_7$) e a mistura de $Li_2B_4O_7$ com metaborato de lítio ($LiBO_2$), 66,7%: 32,8% em massa, respectivamente, com 0,5% de iodeto de lítio (LiI) como desmoldante da Malvern Panalytical, na proporção mássica de 1:10 (amostra / fundente). O MRC NIST 670 foi fundido com $Li_2B_4O_7$ na proporção mássica de 1:15 amostra:fundente para obter uma fusão completa, o que não foi possível no trabalho anterior (SILVA e NETO, 2023). Cada pastilha foi preparada em triplicata e analisada também em triplicata em um espectrômetro de fluorescência de raios-X com dispersão de comprimento de onda (WDXRF), modelo Axios Max da Malvern Panalytical. Recuperações foram consideradas satisfatórias entre 90 e 110% e desvios padrão relativos (RSD) menores que 5%.

4. Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para os MRCs estudados. Para o MRC CGL 129, a mistura $Li_2B_4O_7:LiBO_2$ e o $Li_2B_4O_7$ se mostraram os melhores métodos de preparo para este material, já que apresentaram recuperações de 102% e 103%, respectivamente. Para prensagem, recuperações abaixo do considerado satisfatório foram obtidas, 89% e 84%, para o aglomerante $C_{38}H_{76}N_2O_2$ e H_3BO_3 , respectivamente. As recuperações insatisfatórias são causadas pelo tamanho das partículas e pela mineralogia da amostra, que podem levar a uma distribuição não homogênea e influenciar a fluorescência dos elementos. Essas influências podem ser minimizadas reduzindo a granulometria da amostra ou preparando as amostras por fusão, o que destrói a estrutura cristalina e melhora a homogeneização (BODIBA, 2016). No trabalho anterior

não foi possível a fusão do MRC NIST 670 com a proporção mássica amostra/fundente 1:10 com Li₂B₄O₇ (SILVA e NETO, 2023). O aumento da diluição da amostra para 1:15, com o mesmo fundente, proporcionou a fusão completa do material, obtendo-se recuperação e RSD satisfatórios, 101% e 0,19, respectivamente. Todos os métodos de preparo apresentaram RSD satisfatórios.

Tabela 1: Teores médios obtidos de TiO₂, RSD, recuperações médias e teor certificado do MRC CGL 129.

Amostra	Fundente/Aglomerante	TiO ₂ (%)	RSD (%)	Certificado (%)	Recuperação (%)
CGL 129	Li ₂ B ₄ O ₇	15,31	1,51		103
	Li ₂ B ₄ O ₇ :LiBO ₂	15,25	0,17	14,88	102
	H ₃ BO ₃	12,43	1,26		84
	Cera WAX	13,25	0,80		89
NIST 670	Li ₂ B ₄ O ₇	96,89	0,19		101
	Li ₂ B ₄ O ₇ :LiBO ₂ *	96,78	0,15	96,16	101
	H ₃ BO ₃ *	96,26	0,14		100
	Cera WAX*	96,75	0,10		101

*Resultados apresentados no trabalho anterior (SILVA e NETO, 2023)

5. Conclusão

Para o MRC CGL 129, a fusão apresentou melhores resultados, com recuperações de 102% e 103%, para os dois fundentes estudados. A prensagem não se mostrou uma metodologia adequada, com recuperações de 89% e 84%, consideradas insatisfatórias, devido ao tamanho de partícula e mineralogia da amostra. O aumento da diluição (1:15) para o MRC NIST 670 resultou em uma fusão completa e homogênea, com boa recuperação de 101%. Para todas determinações foram obtidos RSD satisfatórios menores que 5%.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida, ao CETEM pela infraestrutura para realização do trabalho, ao supervisor Dr. Arnaldo Alcover Neto, ao Andrey Linhares e Lilian Irene pelas considerações e meus colegas da COAMI.

7. Referências Bibliográficas

BODIBA, A. L. **X ray spectroscopic method development for quantitative analysis of manganese ore in the Kalahari Basin**. 2016. Dissertação (Mestrado) – Department of Chemistry of Faculty of Applied and Computer Sciences, Vaal University of Technology, South Africa.

BROUWER, P. **Theory of XRF: Getting acquainted with the principles**. PaNalytical, 2003.

SILVA, G. D. S, NETO, A. A. **Caracterização química de amostras geológicas por fluorescência de raios-X**. CETEM, 2023. Disponível em: < <https://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/2796?mode=full> > Acesso em: 31/10/2024.

Utilização de rochas ornamentais ricas em minerais potássicos como fonte alternativa de insumo agrícola via rochagem

Use of ornamental stones rich in potassium minerals as an alternative source of agricultural input using rock dust

Guilherme de Resende Camara
Bolsista PCI, Eng. Agrônomo, D.Sc.

Leonardo Luiz Lyrio da Silveira
Supervisor, Geólogo, D. Sc.

Resumo

O uso dos estéreis e rejeitos gerados na cadeia produtiva de rochas ornamentais vai de encontro a Economia Circular e aos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável da ONU e, no que tange à inovação de produtos, ainda há poucas soluções de uso que proporcionem um desenvolvimento econômico sustentável e competitivo para as indústrias do setor. Com esta pesquisa objetivou-se analisar o potencial de uso de estéreis de diferentes tipos de rochas ornamentais como remineralizadores de solos, os quais incluem três sienitos, um álcali-granito, um varvito, um Gabro e um Charnockito. Os resultados obtidos na etapa de caracterização, incubação e casa de vegetação, inerentes à Instrução Normativa Brasileira Nº 05/2016, do Ministério da Agricultura e Pecuária, evidenciaram o potencial agrônomo desses estéreis como remineralizadores de solos, possibilitando a solicitação e obtenção de registro de novo produto remineralizador junto ao órgão fiscalizador, atendendo, assim, as atuais demandas do setor mineral e do agronegócio, sendo uma alternativa viável a mitigação da dependência nacional por fertilizantes externos, o que proporciona diretamente uma maior segurança alimentar mundial.

Palavras-chave: Agrominerais; Pó de Rocha; Economia Circular; Sustentabilidade; Resíduos.

Abstract

The use of tailings and waste generated in the ornamental stone production chain is in line with the Circular Economy and the UN Sustainable Development Goals and, as far as product innovation is concerned, there are still few solutions for use that provide sustainable and competitive economic development for the industries in the sector. This research aimed to analyze the potential for using tailings from different types of ornamental rocks as soil remineralizers, including three syenites, an alkali-granite, a varvite, a gabbro and a charnockite. The results obtained in the characterization, incubation and vegetation house stages, which are inherent to Brazilian Normative Instruction No. 05/2016 of the Ministry of Agriculture and Livestock, showed the agronomic potential of these tailings as soil remineralizers, making it possible to apply for and obtain registration of a new remineralizing product with the supervisory body, thus meeting the current demands of the mineral sector and agribusiness, being a viable alternative to mitigate national dependence on foreign fertilizers, which directly provides greater global food security.

Key words: Agrominerals; Rock Powder; Circular Economy, Sustainability; Waste.

1. Introdução

A indústria das rochas ornamentais brasileiras possui destaque no cenário produtivo mundial. As exportações nacionais ultrapassaram a marca de US\$ 1 bilhão em 2022, sendo o país o quinto maior produtor e exportador de rochas ornamentais do mundo (APEXBRASIL, 2023; CENTRORochas, 2023).

Atrelado ao potencial nacional de produção de rochas ornamentais e consequente montante de estéreis e rejeitos gerados no processo produtivo, popularmente denominados de resíduos, estima-se crescimento do consumo de alimentos em cerca de 6% ao ano. Para que produção agrícola nacional acompanhe esta demanda, torna-se necessário o aumento da produção e da produtividade das safras, as quais estão intimamente relacionadas a fertilidade dos solos (SANTOS; GLASS, 2018; GLOBALFERT, 2021).

Diante deste cenário, estudos que preconizam a obtenção de formas alternativas de fertilização dos solos a partir do uso dos estéreis e rejeitos gerados na cadeia produtiva de rochas ornamentais, sem que haja aumento significativo nos custos para sua utilização, torna-se necessário para que esta cadeia produtiva possa se tornar mais sustentável, assim como o agronegócio brasileiro menos dependente por insumos externos.

2. Objetivos

Considerando a hipótese de que os materiais em estudo possuem o potencial de uso como remineralizador de solos, o objetivo com este trabalho foi analisar o potencial de uso agrônomo dos estéreis de rochas ornamentais oriundos de três sienitos, um álcali-granito, um varvito, um gabro e um charnockito, em consonância ao previsto na Instrução Normativa Nº 05/2016, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA (BRASIL, 2016).

3. Material e Métodos

As rochas selecionadas para este estudo incluem três sienitos (S1, S2 e S3), um álcali-granito (AG), um varvito (VAR), um gabro (GAB) e um charnockito (CKTO), sendo coletados a partir de estéreis (gerados em pedreiras ou serrarias, como blocos fora do padrão, fragmentos de rochas, casqueiros, testemunhos de sondagem etc.).

Em conformidade com a legislação brasileira vigente, para estudos na área de remineralizadores de solos (agrominerais/rochagem), e de acordo com as experiências já obtidas pelo Centro de Tecnologia Mineral, recomenda-se pesquisas em ao menos três diferentes fases de execução, sendo: Laboratorial (Fase I), Protocolo Agrônomo I (Fase II) e Protocolo Agrônomo II (Fase III).

3.1. Fase I – laboratorial

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

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

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

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

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

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

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

3.2. Fase II – Protocolo Agronômico I: teste de incubação

Para cada estéril (rocha) analisado, foram testadas 5 diferentes dosagens do pó de rocha (0.00 gramas, 8.00 gramas, 40.00 gramas, 80.00 gramas e 160.00 gramas, o que corresponde ao volume de aplicação de zero, 1.00, 5.00, 10.00 e 20.00 toneladas por hectare, respectivamente, aqui denominadas de D0, D1, D2, D3 e D4), em dois solos distintos e característicos da região (S1: Argiloso e S2: Arenoso), em 3 repetições.

Cada tratamento é composto por um vaso plástico contendo 20 kg de solo. A umidade do solo de cada tratamento foi mantida em 80% da capacidade de campo. Em todos os vasos foi mantido uma pequena abertura nas sacolas plásticas para a troca de gases com o meio.

De cada tratamento foram retirados 300 g de solo, em três repetições, a cada 30 dias, durante 120 dias, totalizando 5 épocas de avaliação (0, 30, 60, 90 e 120 dias após a aplicação, aqui denominadas de EA0, EA30, EA60, EA90 e EA120).

Nesta etapa, para cada época de avaliação, foram realizadas análises do solo compostas por: análise de rotina (teores de Cálcio, Magnésio, Alumínio trocáveis, Fósforo e Potássio disponíveis, Acidez total, potencial hidrogeniônico, saturação por bases, saturação por Alumínio, soma de bases trocáveis e capacidade de troca catiônica a pH 7,0); análise de micronutrientes (Ferro, Cobre, Zinco, Manganês e Boro) e análise de fósforo remanescente (Prem). As análises do solo foram realizadas pelo Laboratório de Solos da Universidade Federal do Espírito Santo, campus Alegre, credenciado e certificado junto a Embrapa Solos, provedora do Programa de Análise de Qualidade de Laboratórios de Fertilidade – PAQLF. Desta forma, ao final do período de incubação, foi

possível compreender a reatividade do material, ou seja, se o mesmo libera nutrientes ao sistema solo-planta e (ou) se altera, positivamente, variáveis de importância do solo.

3.2. Fase III – Protocolo Agrônomo II: teste em ambiente controlado (casa de vegetação)

Para cada estéril (rocha) analisado, 5 diferentes doses do potencial remineralizador (0.00 t/ha (D0), 5.00 t/ha (D1), 10.00 t/ha (D2), 20.00 t/ha (D3) e 40.00 t/ha (D4)), foram testados, por dois ciclos vegetativos (C1 e C2), em dois solos distintos (argiloso (S1) e arenoso (S2)) e em duas culturas (Milho e Quiabo). Um tratamento adicional foi testado (D5), referente a adubação convencional realizada para a cultura analisada, totalizando 6 tratamentos, em 4 repetições. O potencial remineralizador foi testado na granulometria PÓ. Cada tratamento foi composto por um vaso plástico contendo 20 kg de solo, peneirado e homogeneizado

A umidade do solo de cada tratamento foi mantida em 80% da capacidade de campo. Os tratamentos culturais seguiram o recomendado para a cultura. O teor de K₂O e a adubação convencional foram calculados seguindo o disposto no Manual de Recomendação de Calagem e Adubação para o Estado do Espírito Santo (PREZOTTI et al., 2007).

Os ensaios tiveram duração de 50 dias após a germinação (DAG). Aos 25 e 50 DAG foram analisados a altura e o diâmetro das plantas e, ao final do experimento, a massa fresca e seca da parte aérea das plantas (MFPA e MSPA, respectivamente), além da produção quando os testes realizados em quiabo.

Para a obtenção da MSPA, a parte aérea das plantas foram acondicionadas individualmente em sacolas de papel e dispostas em estufa de circulação de ar a $65 \pm 3^{\circ}\text{C}$ por 48h, com posterior pesagem em balança de precisão.

Os resultados obtidos foram submetidos à análise de variância. Quando significativos, foi realizado o teste de Scott-Knott a 5% de probabilidade de erro com auxílio do software R, versão 4.1.2 (R CORE TEAM, 2021).

4. Resultados e Discussão

Para fins de avaliação do potencial dos diferentes estéreis de rochas estudados nesse trabalho para atuarem como remineralizadores de solos destinados à agricultura, os resultados foram analisados e comparados com as regras sobre definição, classificação, especificações, garantias e tolerâncias previstas na IN MAPA Nº 05/2016 (BRASIL, 2016).

4.1. Fase I – laboratorial

Com relação a distribuição granulométrica, nos estéreis S1, S2, S3, AG e GAB, as frações predominantes são de areia fina e areia grossa, diferente dos estéreis VAR e CKTO, onde predomina a fração silte.

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

A soma de bases (SB), envolvendo os teores de CaO, MgO e K₂O, foram equivalentes a 14,38%, 9,31%, 17,03%, 12,62%, 9,45%, 16,50% e 9,00% e teor de K₂O equivalente a 7,97%, 5,16%, 8,15%, 6,65%, 3,47%, 2,00% e 4,38% respectivamente para S1, S2, S3, AG, VAR, GAB e CKTO atendendo as exigências previstas na IN MAPA 05/2016. Os estéreis apresentam natureza alcalina semelhante, com valores de pH variando entre 7,57 e 9,25, sendo o estéril GAB o de maior valor.

A composição mineralógica dos estéreis obtida por DRX e a porcentagem dos minerais calculada pelo método de *Rietveld* evidenciam que os minerais presentes em maiores concentrações são quartzo, albita, microclina, oligoclásio, muscovita, ortoclásio e augita, com frações menores dos demais. Para o teor de sílica livre, todos os estéreis, apresentaram valores inferiores a 25%, que é o valor máximo permitido pela IN MAPA N° 05/2016 (BRASIL, 2016). Os resultados obtidos na difração corroboram com os resultados obtidos na análise petrográfica.

Os resultados obtidos a partir da aplicação do teste de solubilidade de elementos nos estéreis estudados permitem considerá-los como inertes para os elementos As, Cd, Hg e Pb, corroborando com o previsto na legislação.

Todos os estéreis analisados nesta pesquisa corroboram com todos os parâmetros máximos e mínimos previsto para a etapa laboratorial, inerente a Instrução Normativa MAPA N° 05/2016, sendo então considerados potenciais remineralizadores de solos e, assim, sendo passível de continuidade nas pesquisas, mais especificamente as fases 2 e 3 (teste de incubação e em ambiente controlado, respectivamente).

4.2. Fase II – Protocolo Agronômico I: teste de incubação

Em virtude do elevado número de dados extraídos na presente pesquisa, será apresentado, a partir deste tópico, apenas os resultados obtidos para o estéril Varvito (VAR).

Durante os testes de incubação, foram observadas diferenças significativas entre os tratamentos estudados, para as variáveis pH, P, K, Na, Ca, Mg, Fe, Zn, Mn, H+Al, SB, t, T e V. Os principais resultados obtidos com relação ao potencial agronômico do estéril estão ilustrados a seguir (Figuras 1 e 2).

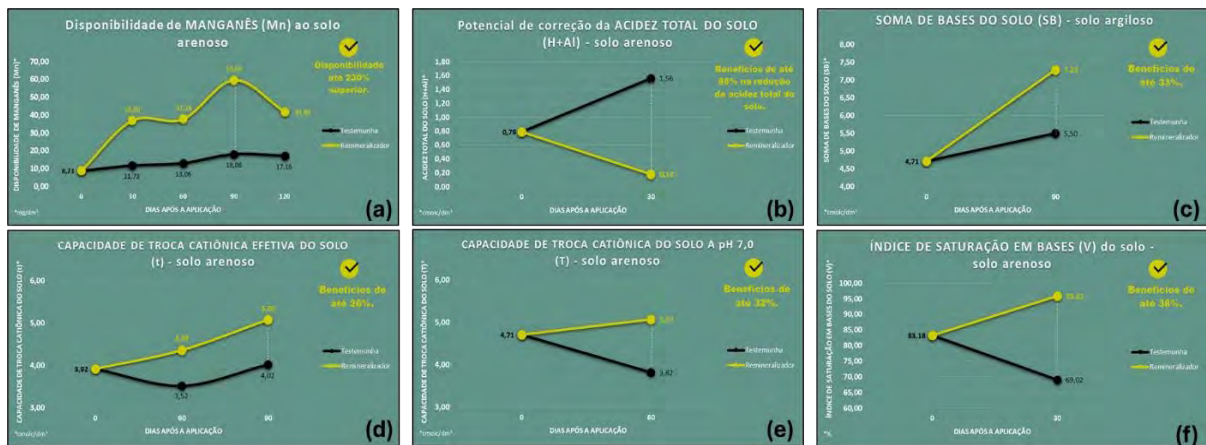


Figura 1. Potencial agrônomo do estéril analisado para as variáveis: (a) potencial de correção de acidez do solo (pH); (b) disponibilidade de fósforo (P); (c) disponibilidade de potássio (K); (d) disponibilidade de sódio (Na); (e) correção de sodicidade; (f) disponibilidade de cálcio (Ca); (g) disponibilidade de magnésio (Mg); (h) disponibilidade de ferro (Fe) e; (i) disponibilidade de zinco (Zn), nos diferentes solos e épocas de avaliação analisados.

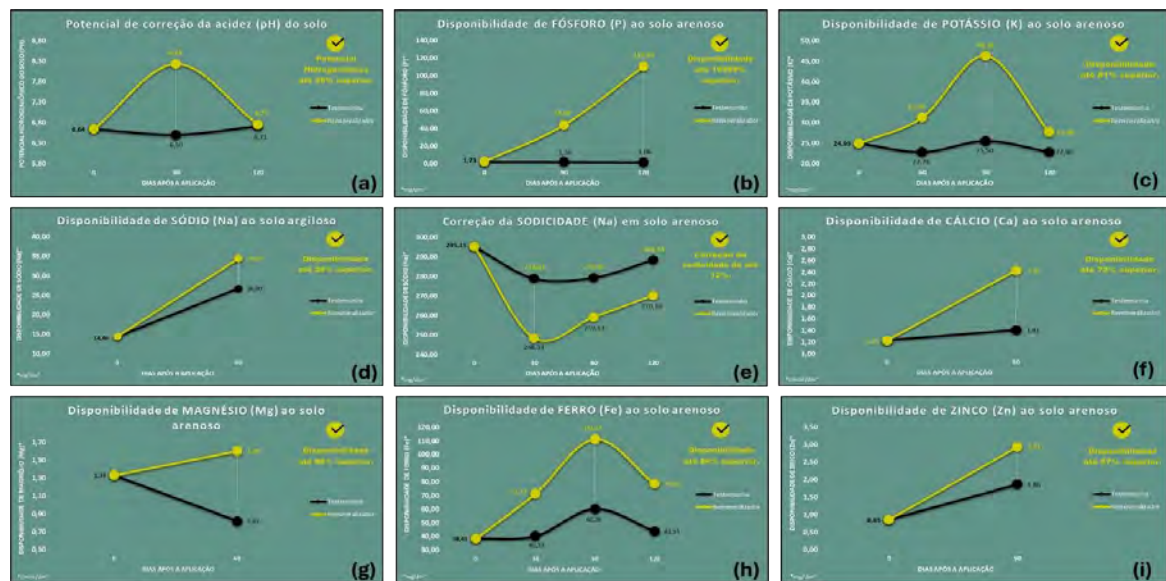


Figura 2. Potencial agrônomo do estéril analisado para as variáveis: (a) disponibilidade de manganês (Mn); (b) potencial de correção da acidez total do solo (H + Al); (c) soma de bases (SB); (d) capacidade de troca cationica (t); (e) capacidade de troca cationica a pH 7,0 (T) e; índice de saturação em bases (V), nos diferentes solos e épocas de avaliação analisados.

Desta forma, os resultados obtidos permitem concluir que o potencial remineralizador em estudo possui a capacidade de alterar, positivamente, duas ou mais variáveis de desempenho da cultura, além das variáveis geoquímicas do solo, atendendo as premissas inerentes ao ensaio agrônomo de incubação.

4.3. Fase III – Protocolo Agrônomo II: teste em ambiente controlado (casa de vegetação)

Durante os testes de casa de vegetação, foram observadas diferenças significativas entre os tratamentos estudados para todas as variáveis analisadas. Os principais resultados obtidos com relação ao potencial agrônomo do estéril estão ilustrados a seguir (Figura 3).

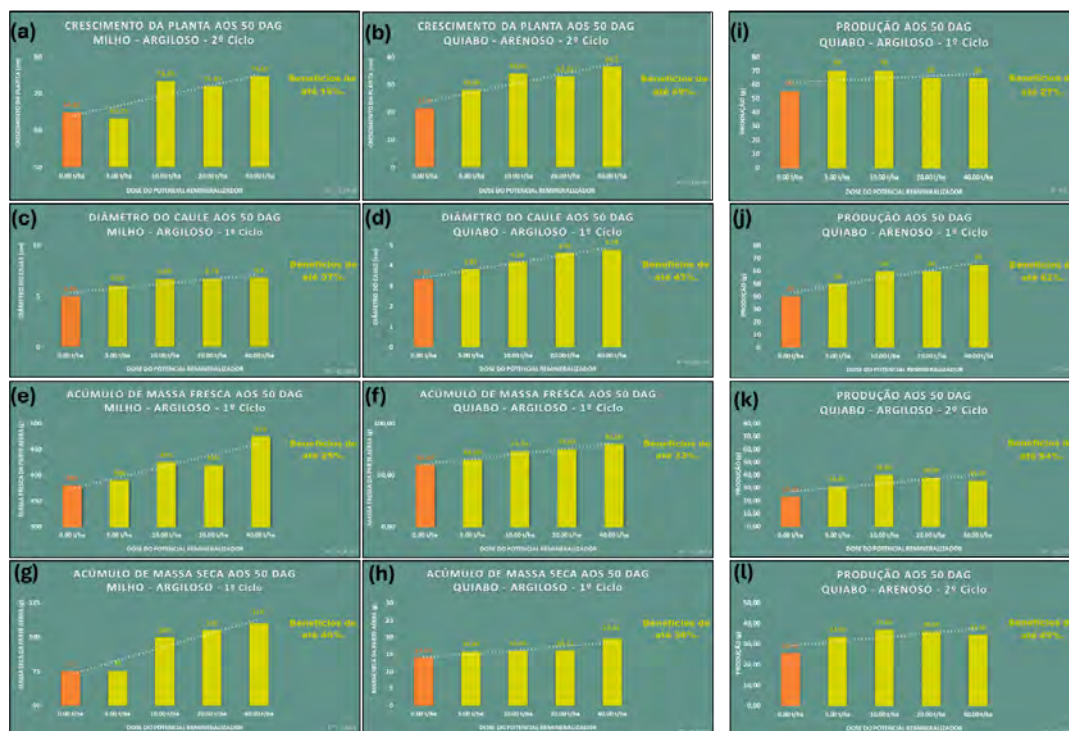


Figura 3. Potencial agrônomo do estéril analisado para as variáveis: (a – b) crescimento da planta (ALT); (c – d) diâmetro do caule (DIA); (e – f) massa fresca da parte aérea (MFPA); (g – h) massa seca da parte aérea (MSPA); (i – k) produção (PROD), em diferentes solos, culturas e ciclos de produção.

Conforme exposto, o presente material atende as premissas inerentes ao ensaio agrônomo de casa de vegetação e os resultados obtidos permitem concluir que o potencial remineralizador em estudo possui a capacidade de alterar, positivamente, duas ou mais variáveis de desempenho da cultura, atuando isolada ou cumulativamente no crescimento e incremento de massa, além de alterar, positivamente, variáveis geoquímicas do solo, demonstrando de forma conclusiva que o produto se presta ao fim que se destina.

5. Conclusão

Todos os estéreis analisados nesta pesquisa atendem a todos os requisitos mínimos e máximos dispostos na IN MAPA Nº 05/2016, tanto com relação às especificações de natureza física, quanto químicas e quanto ao seu potencial agrônomo, sendo, então, passível de registro como remineralizador de solos agrícolas.

Com base nesta pesquisa, a empresa detentora dos direitos minerários da rocha petrograficamente classificada como Varvito (VAR), obteve, no presente ano, o registro de empresa produtora e, também, o registro de produto remineralizador de solos agrícolas junto ao Ministério da Agricultura e Pecuária – MAPA. Os estéreis AG, GAB e CKTO estão em fase de registro.

6. Agradecimentos

Ao Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, a Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo – FAPES, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, a Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais – ABIROCHAS, a Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, e a equipe de pesquisadores, Elton Souza dos Santos, Thállita Brandão, Mayara Marinato e Isabella Andreza.

7. Referências Bibliográficas

APEXBRASIL. Setor de rochas brasileiro mantém faturamento superior a 1 bilhão de dólares em exportações em 2022. Disponível em: <<https://apexbrasil.com.br/br/pt/conteudo/noticias/setor-de-rochas-brasileiro-mantem-faturamento-superior-a-1-bilhao-de-dolares.html>>. Acesso em: 12 nov. 2023.

Brasil. Instrução Normativa número 5, de 10 de março de 2016: estabelece as regras sobre definições, classificação, especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem, rotulagem e propaganda dos remineralizadores e substratos para plantas, destinados à agricultura. Brasília: Governo Federal; 2016.

CENTROROCHAS. Relatório de exportações de rochas – informativo mensal outubro/2023. Disponível em: <<https://centrorochas.org.br/website/wp-content/uploads/2023/11/Relatorio-de-Exportacoes-%E2%80%93-Outubro-2023.pdf>>. Acesso em: 12 nov. 2023.

Globalfert. Outlook GlobalFert 2021: 2º reporte anual do mercado de fertilizantes – 2021. 2a ed. Brasília: GlobalFert; 2021. R CORE TEAM. R: A language and environment for statistical computing. Vienna: R Foundation for Statistical Computing; 2021.

Santos M, Glass V. Atlas do agronegócio: fatos e números sobre as corporações que controlam o que comemos. Rio de Janeiro: Fundação Heinrich Böll; 2018. Santos M, Glass V. Atlas do agronegócio: fatos e números sobre as corporações que controlam o que comemos. Rio de Janeiro: Fundação Heinrich Böll; 2018.

Digestão de amostras minerais para caracterização química por técnicas espectrométricas

Digestion of mineral samples for chemical characterization using spectrometric techniques

Guilherme Vieira Vaz

Bolsista PCI, Químico.

Arnaldo Alcover Neto

Supervisor, Químico, D. Sc.

Resumo

Os chamados minerais de transição energética vêm se consolidando como um nicho de mercado de elevado crescimento nos últimos anos, utilizados em diversas fontes de energia limpas e renováveis. Alavancados pela expressiva demanda energética, destacam-se os minerais portadores de lítio, representados principalmente pelo espodumênio. O lítio obtido a partir desses minerais é largamente empregado na confecção de baterias para carros elétricos e híbridos, confecção de cerâmicas e vidrarias, dentre outras aplicações. Nesse contexto, a determinação de teores de lítio em amostras geológicas, matéria prima para a obtenção do lítio, será avaliada com foco na digestão de amostras. As amostras serão decompostas por diferentes métodos, tais como: digestão ácida em frasco aberto utilizando chapa de aquecimento, fusão e/ou digestão ácida em frasco fechado utilizando forno de micro-ondas e/ou HPA-S. Nas soluções obtidas serão determinadas as concentrações dos analitos por espectrometria de absorção atômica com chama (AAS), espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Finalmente, todos os resultados serão comparados em relação à digestão e a técnicas de quantificação. Os métodos serão validados utilizando-se Materiais de Referência Certificados (MRC).

Palavras-chave: digestão; lítio; espodumênio; ICP OES; AAS.

Abstract

The named energy transition minerals have been establishing themselves as a high-growth market niche in recent years, used in various clean and renewable energy sources. Driven by significant energy demand, lithium-bearing minerals stand out, mainly represented by spodumene. The lithium obtained from these minerals is widely used in the manufacture of batteries for electric and hybrid vehicles, ceramics, glassware, among other applications. In this context, the determination of lithium content in geological samples, which are raw materials for lithium extraction, will be evaluated with a focus on sample digestion. The samples will be decomposed using different methods, such as open-vessel acid digestion on a heating plate, fusion, and/or closed-vessel acid digestion using a microwave oven and/or HPA-S. Subsequently, the

concentrations of the analytes will be determined by flame atomic absorption spectrometry (AAS), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES), and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Finally, all the results will be compared regarding digestion and quantification techniques. The methods will be validated using Certified Reference Materials (CRMs).

Key words: digestion; lithium; spodumene; ICP OES; AAS.

1. Introdução

O preparo de amostras é uma etapa crucial para a subsequente determinação dos elementos presentes, uma vez que as técnicas requerem os analitos na forma dissolvida/ionizada para serem mensuráveis. Idealmente, a matriz é completamente decomposta e os teores podem ser quantificados por diversas técnicas espectroscópicas como espectroscopia de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Em termos dessa instrumentação analítica, AA, ICP OES e ICP-MS, há um aumento na sensibilidade para detecção de analitos, entretanto um decréscimo na tolerância do teor de sólidos totais dissolvidos (STD), ressaltando a importância na escolha do método de preparação da amostra.

Os métodos de digestão por via úmida para análises elementares desempenham um papel fundamental nos processos analíticos e influenciam diretamente na etapa de determinação. Esses envolvem a degradação química da amostra em solução, geralmente com uma combinação de ácidos para aumento da solubilidade. Essa mistura é submetida a altas temperaturas em recipientes específicos para minimizar possíveis contaminações, volatilização de analitos e adsorção nas paredes do recipiente de digestão. Nesse contexto, é comum recorrer a sistemas fechados, como digestores de alta pressão e temperatura (HPA-S) e micro-ondas que, além de reduzirem o tempo de preparo de amostras, auxiliam na redução tanto de contaminação quanto de perda de amostra e também garantem maior eficiência dos ácidos que atuam na digestão devido à alta pressão do sistema fechado quando comparado a uma abertura de amostras em chapa de aquecimento (sistema aberto). Em relação à massa da amostra, são utilizadas menores quantidades em sistemas fechado em relação à digestão em chapa de aquecimento. Em outras palavras, digestões em sistemas fechados geram soluções com menores teores de sólidos dissolvidos, aumentando a sensibilidade no limite de quantificação dos equipamentos.

Uma combinação de ácidos pode ser adequada para matrizes inorgânicas, apresentando eficiência na decomposição de compostos orgânicos presentes e solubilização de minerais refratários. Os procedimentos de digestão que utilizam mistura de ácidos podem ser divididos em quatro tipos: decomposição total (geralmente com ácido clorídrico em conjunto com outros ácidos minerais como fluorídrico, perclórico e nítrico); ataque com ácido forte com geração de resíduo (geralmente silicatos); ataque com ácido moderado, empregando-se misturas de ácidos mais fracos e digestão parcial ou lixiviação ácida (TWYMAN, 2005).

Atualmente, o método de digestão por ácidos minerais tem sido o mais utilizado na determinação de teores em amostras minerais por ICP OES por utilizar uma alíquota adequada em volume e concentração dos analitos, permitindo a quantificação de elementos em diferentes faixas de concentração (DE FREITAS *et al.*, 2015). Entretanto, essa técnica espectrométrica sofre limitação no que diz respeito à baixa quantidade de sólidos totais dissolvidos (STD) toleradas. O princípio básico dessa técnica está relacionado com a emissão espontânea de fótons a partir de íons ou átomos gerados no plasma, que são excitados por uma descarga de rádio frequência. Quando os elétrons retornam de um estado de energia excitado para um de mais baixa energia, há a liberação de fótons que são chamadas de emissões atômicas ou iônicas características, coletadas por um detector que separa para cada espécie os diferentes valores de comprimentos de onda característicos emitidos. Uma vez que a intensidade do sinal é proporcional à abundância do elemento no plasma, é possível a quantificação de cada um deles na amostra analisada (KHAN *et al.*, 2022).

Nesse trabalho, optou-se por trabalhar com minérios de lítio, por conterem um elemento, o lítio, essencial em muitas das tecnologias de energias renováveis e limpas atuais. O espodumênio, principal mineral portador de lítio, está entre os chamados minerais de transição energética. Assim como o lítio, níquel e cobalto são componentes essenciais de baterias, como as que alimentam veículos elétricos, em um mercado cada vez mais crescente. Entre 2017 e 2022, a demanda por lítio triplicou, a demanda por níquel aumentou 40% e a demanda por cobalto saltou 70% de acordo com a Agência Internacional de Energia (PNUMA, 2024).

Os minérios de lítio geralmente se apresentam em depósitos pegmatíticos, que são compostos por minerais de quartzo, feldspato e mica, eventualmente com espodumênio em teores econômicos. Existem cerca de 150 minerais portadores de lítio, entretanto apenas quatro são considerados minerais de lítio com aproveitamento econômico: a petalita, a lepidolita, a amblygonita e o espodumênio, onde este último é a principal fonte do elemento e apresenta maior importância econômica atualmente. Os teores de lítio nos depósitos de pegmatito variam de 1.25-4% Li₂O (TADESSE *et al.*, 2019; BRAGA & FRANÇA, 2013).

Existem diversos métodos de digestão e quantificação de lítio em minérios com espodumênio reportados na literatura. Raza e colaboradores (2024) realizaram e compararam três tipos de lixiviação de espodumênio: (a) com água régia (mistura 3:1 de ácido clorídrico / ácido nítrico); (b) com ácido fluorídrico e (c) com ácido nítrico. Observaram que o teor de lítio (Li₂O), quantificado por AAS, é maior quando utilizada água régia, com valor de 2.643% (m/m), enquanto para ácido fluorídrico e ácido nítrico foram observados os valores 2.432%(m/m) e 2.216% (m/m), respectivamente. Já a caracterização por ICP OES revelou um teor de Li₂O de 2.86% (m/m). Todas as determinações são condizentes com a faixa relatada pela literatura esperada para minérios pegmatíticos.

Volpi e colaboradores (2022) desenvolveram um procedimento em digestor por micro-ondas para análise química de amostras de minério de espodumênio visando a determinação de lítio e outros metais de interesse utilizando uma mistura de ácidos composta por ácido sulfúrico, ácido fosfórico e ácido fluorídrico

diluído e outra mistura com a mesma composição, exceto pelo HF diluído substituído por fluoreto de amônio (NH₄F) por ser um reagente menos crítico/perigoso que o HF. O produto da digestão foi analisado por ICP OES, onde foi possível comprovar que ambas as misturas se mostraram efetivas para a digestão do referido minério, uma vez que todos os componentes foram quantitativamente recuperados.

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho é a aplicação de diferentes técnicas de digestão de amostras, seja por sistema aberto, fusão ou sistema fechado, com a utilização de equipamentos de alta pressão e temperatura, como micro-ondas e HPAS (High Pressure Asher), para gerar soluções adequadas e quantificar os menores teores possíveis de lítio e aumentar a sensibilidade das técnicas espectroscópicas utilizadas rotineiramente nos laboratórios de química da COAMI/CETEM.

3. Material e Métodos

Foram selecionados diferentes MRCs para amostras de minérios e concentrados de espodumênio e outros minerais portadores de lítio, que serão submetidas a um processo de abertura ácida. Os materiais de referência separados para esse trabalho teve como critério a disponibilidade em estoque na Coordenação de Análises Mineraias (COAMI). Os MRCs selecionados bem como as respectivas concentrações do elemento de interesse encontram-se na tabela abaixo:

Tabela 1. MRCs selecionados para o trabalho.

Nome / Código	[Li] mg.Kg ⁻¹
Andesite / JA-2	27.3
Granite / JG-2	42.2
Rare Earth Ore / CGL 126	37

Para a digestão das amostras serão pesados 0,5 g de material, adicionando-se uma mistura de ácidos minerais contendo 10 mL de HF e 10 gotas de H₂SO₄, repetindo-se o procedimento e posteriormente evaporando em chapa de aquecimento e/ou por alta pressão e temperatura (MO e/ou HPAS). A solução resultante será então filtrada e transferida para balão volumétrico de 100 mL após resfriamento (Método Espodumênio – CETEM/RJ). As determinações das concentrações dos analitos serão realizadas por ICP OES e AAS. Padrões secundários de concentrações conhecidas serão submetidos ao mesmo procedimento para obtenção da curva analítica. O método será validado através do estudo de linearidade, limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), precisão e exatidão dos resultados, com base na utilização dos materiais de referência certificados comentados.

4. Resultados e discussão

Neste relatório foram em um primeiro momento apresentados aspectos das metodologias a serem desenvolvidas e aspectos da bibliografia. Também, selecionaram-se os MRCs mais adequados para o analito de interesse (lítio) e similares em termos de composição com as amostras que serão trabalhadas, são eles: Andesite (JA-2), Granite (JG-2) e Rare Earth Ore (CGL 126). Estes serão utilizados no preparo dos métodos ácidos minerais nos sistema aberto e fechado, fusão alcalina e lixiviação para fins de familiarização com os procedimentos de rotina do laboratório de química da COAMI.

5. Agradecimentos

Ao meu supervisor Dr. Arnaldo Alcover Neto, e aos demais profissionais da Coordenação de Análises Minerais (COAMI) pelas orientações e ensinamentos durante a elaboração da pesquisa, ao CETEM pela infraestrutura e oportunidade em meu aperfeiçoamento profissional e ao CNPq pela concessão da bolsa PCI.

6. Referências Bibliográficas

BRAGA, P.F.A.; FRANÇA, S.C.A. Lítio: Um mineral estratégico, 2013.

DE FREITAS, S.C.; MARCATTO, J.D.O.S.; SIMAS, E.S.; DOS SANTOS SILVA, T.; CONTE, C. Método de digestão por via úmida para determinação de microelementos e elementos traços por espectrometria de emissão óptica em vinhos, 2015.

FABRE, C.; BOIRON, MC.; DUBESSY, J.; CHABIRON A.; CHAROY, B.; CRESPO, TM. Advances in lithium analysis in solids by means of laser-induced breakdown spectroscopy: an exploratory study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 66, n. 8, p. 1401-1407, 2002.

KHAN, S.R.; SHARMA, B.; CHAWLA, P.A.; BHATIA, R. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES): a powerful analytical technique for elemental analysis. *Food Analytical Methods*, p. 1- 23, 2022.

PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O MEIO AMBIENTE (PNUMA). **O que são minerais de transição energética e como eles podem destravar a era da energia limpa?** ONU. Fev. 2024. Disponível em: <<https://www.unep.org/pt-br/noticias-e-reportagens/reportagem/o-que-sao-minerais-de-transicao-energetica-e-como-eles-podem#:~:text=O%20que%20são%20exatamente%20minerais,as%20que%20alimentam%20veículos%20elétricos.>> Acesso em: 11 out. 2024.

RAZA, A.; SHARIF, M.; KHAN, K.B.A.; WASEY, A.; ABBAS, Y. Comparing Leaching Efficiency of Novel Deep Eutectic Solvent with Mineral Acids: Spodumene Ore. *Mining, Metallurgy & Exploration*, p. 1-12, 2024.

TADESSE, B.; MAKUEI, F.; ALBIJANIC B.; DYER, L. The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review. *Minerals Engineering*, v.131, p. 170-184, 2019.

TWYMAN, R. M. Sample dissolution for elemental analysis| Wet Digestion. *Encyclopedia of analytical science*, p. 146-153, 2005.

VOLPI, M.; PIROLA, C.; ROTA, G.; NÓBREGA, J.A.; CARNAROGLIO, D. Microwave-assisted sample preparation of α -spodumene: A simple procedure for analysis of a complex sample. *Minerals Engineering*, v. 187, p. 107820, 2022.

A influência da bio-oxidação de um concentrado de flotação como etapa pré-oxidativa para a cianetação de metais preciosos

The influence of bio-oxidation of a flotation concentrate as a pre-oxidative step for the cyanidation of precious metals

Isabella Teixeira Ribeiro de Oliveira
Bolsista PCI DD, Bacharelado em Química.

Luis Gonzaga Santos Sobral
Orientador: Eng. Químico, PhD.

Andriela Dutra Norberto de Oliveira
Orientadora: Bióloga, Msc.

Resumo

Os minérios contendo sulfetos minerais na presença de metais preciosos impõem uma verdadeira desvantagem para a extração desses metais usando o processo de cianetação, pois precisam ser oxidados primeiramente, pela ação conjunta do cianeto, o agente complexante, e do oxigênio, o agente oxidante, que consomem o cianeto antes de começar a dissolver os metais preciosos. Também é necessário considerar que, ao dissolver os sulfetos minerais supramencionados, a força iônica aumenta gradualmente, tornando o processo de cianetação dos metais do grupo da platina (PGMs) menos eficiente, pois a solubilidade do oxigênio diminui conforme isso ocorre. Portanto, esta contribuição técnica teve como objetivo utilizar o processo de pré-tratamento por bio-oxidação para superar esse inconveniente, tornando o processo de extração de metais preciosos mais economicamente viável.

Palavras-chave: Sulfetos minerais sulfurados; Bio-oxidação; Cianetação; Metais preciosos.

Abstract

Ores bearing sulphide minerals in the presence of precious metals impose a real disadvantage for the extraction of these metals using the cyanidation process, as they need to be oxidized first, through the joint action of cyanide, the complexing agent, and oxygen, the oxidizing agent, which consume the cyanide before it begins to dissolve the precious metals. It is also necessary to consider that, when dissolving the aforementioned sulphide minerals, the ionic strength gradually increases, making the cyanidation process of platinum group metals (PGMs) less efficient, as the solubility of oxygen decreases as this occurs. Therefore, this technical contribution aimed at using the bio-oxidation pre-treatment process to overcome this drawback, making the precious metal extraction process more economically viable.

Keywords: Sulphide minerals; Bio-oxidation; Cyanidation; Precious metals.

1. Introdução

A bio-hidrometalurgia é um campo de estudo de alto valor na indústria de extração de metais, surgindo como uma opção viável em comparação com os métodos convencionais de extração. Este processo utiliza microrganismos na extração de metais desses bens minerais. Considerando as atividades metabólicas desses microrganismos, a bio-hidrometalurgia pode minimizar os danos ambientais, os custos operacionais e as emissões prejudiciais relacionadas a técnicas adversas, como a pirometalurgia. Nesse contexto, a bio-oxidação, um processo bio-hidrometalúrgico, é caracterizada por ser um pré-tratamento de concentrados minerais, onde microrganismos são usados para oxidar sulfetos minerais e, assim, liberar os metais preciosos, encapsulados em suas estruturas, para ser posteriormente recuperado por processos químicos e eletrolíticos¹.

Numerosas espécies de microrganismos, com a capacidade de oxidar Fe^{2+} , foram identificadas taxonomicamente, como as bactérias *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans*, entre outras, que são frequentemente utilizadas em processos biotecnológicos extrativos²⁻⁶. No processo de bio-oxidação dos sulfetos minerais, os microrganismos são responsáveis apenas por gerar o agente oxidante no sistema reacional (isto é, os íons Fe^{3+}) a partir da oxidação de íons ferrosos (Fe^{2+}), que podem ser adicionados ao sistema como espécies solúveis ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) ou insolúveis (FeS_2).

Com base nos estudos de Darvanjoobhi e colaboradores⁷, a bio-oxidação/biolixiviação, apresenta benefícios quando aplicada em comparação com outros processos pirometalúrgico ou hidrometalúrgico, como a ustulação e a lixiviação sob pressão, respectivamente. O investimento em reagentes é reduzido e o processo ocorre sob pressão atmosférica e em temperaturas na faixa de 30°C a 50°C. Essas características contribuem para alcançar os objetivos com menor impacto ambiental e custo operacional. No entanto, as cinéticas desses processos são lentas, exigindo tempos de residência mais longos em comparação com os pré-tratamentos anteriores.

No processo de bio-oxidação de sulfetos portadores de ferro, como na pentlandita ($(Fe, Ni)_9S_8$), dois eventos ocorrem simultaneamente: (i) a dissolução desse sulfeto, liberando Fe e Ni em solução, além da formação de sulfato (SO_4^{2-}), e (ii) a precipitação de fases secundárias contendo esses elementos. A literatura menciona, frequentemente, a formação de jarosite (*i.e.*, $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$). Nos sistemas de bio-oxidação, a precipitação de compostos férricos é fortemente influenciada pelo pH, temperatura e concentração de íons férricos⁸. Um aumento na temperatura ou no pH favorece a formação desses precipitados. Portanto, esses parâmetros que afetam o processo bio-oxidativo são monitorados regularmente⁹.

2. Objetivos

Este estudo teve como objetivo realizar um estudo de bio-oxidação de sulfetos minerais contendo ouro e metais do grupo da platina (PGMs) (isto é, Pd, Pt e Rh), para, em seguida, extrair o ouro e PGMs por processos químicos e eletrolíticos.

3. Material e Métodos

Os testes de bio-oxidação foram realizados em duplicata em frascos de Erlenmeyer contendo sais inorgânicos como fontes de nutrientes: i) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 80,0 mg.L⁻¹; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 80,0 mg.L⁻¹; K_2HPO_4 8,0 mg.L⁻¹, pH 1,8; ii) culturas previamente aclimatadas de microrganismos mesófilos acidofílicos *Leptospirillum ferrooxidans* LR, *Acidithiobacillus ferrooxidans* ATCC 53992 e *Acidithiobacillus thiooxidans* FG01; e iii) concentrado de flotação. Os microrganismos foram aclimatados ao concentrado em quantidades crescentes do referido concentrado de flotação, até atingir a razão sólido:líquido de 10%, levando em consideração que a densidade populacional desses microrganismos fosse de, pelo menos, 10⁷ microrganismos por mililitro de solução. Os frascos foram incubados a uma temperatura de 30°C e agitação orbital de 150 rpm. Durante o processo de 120 horas, uma alíquota foi coletada a cada 24 horas para monitoramento das concentrações de Fe e Ni. O potencial redox e o pH foram registrados diariamente e o pH, quando necessário, ajustado com H_2SO_4 5M, também anotando o pH final. O número de gotas de H_2SO_4 5M usado para ajustar o pH em cada frasco de Erlenmeyer foi anotado para avaliar o consumo desse ácido. Após o término do processo de bio-oxidação, o sobrenadante foi filtrado, e a fase sólida lavada e submetida a testes de cianetação.

Para os processos de extração de ouro e metais do grupo da platina (PGMs), a fase sólida remanescente, após os testes de bio-oxidação, foi colocada em um reator de vidro de um litro (1000 mL) cheio de solução aerada de cianeto, em diferentes concentrações de cianeto livre (isto é, essa concentração pode variar dependendo da massa de minério de ouro a ser tratada e do teor desses metais preciosos presentes, normalmente variando de 3 a 10 g.L⁻¹, em pH 11). Após o término do processo de cianetação, o lixiviado foi analisado por ICP-OES para avaliar a extração de ouro, paládio, platina e ródio. Um teste de cianetação direta foi realizado com o minério sem ter sido previamente bio-oxidado.

4. Resultados e Discussão

Ao realizar a bio-oxidação como um pré-tratamento do concentrado de flotação, que foi posteriormente submetido à cianetação, buscou-se reduzir o teor de sulfeto para tornar o processo mais economicamente viável. As Figuras 1 e 2 mostram que a extração de níquel e ferro aumentou ao longo do processo de bio-oxidação.

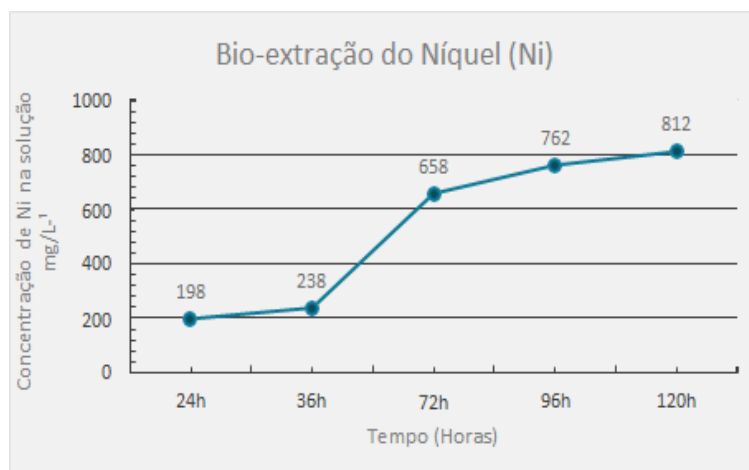


Figura 1: Extração de níquel ao longo do tempo de teste.

Os resultados obtidos (Figura 1) no processo de bio-oxidação mostram que a concentração de níquel aumentou significativamente ao longo do tempo de teste. Esse aumento consistente na concentração de níquel extraído, de 198 mg/L após 24 horas para 812 mg/L após 120 horas, sugere que a eficiência da extração de níquel melhorou com o tempo, considerando uma possível adaptação dos microrganismos ao aumento da força iônica.

Os resultados obtidos na extração de ferro (Figura 2), durante o processo de bio-oxidação, também mostram um aumento progressivo ao longo do tempo. Esses dados indicam que a quantidade de ferro extraído aumentou de 5,8 g/L após 24 horas para 7,4 g/L após 120 horas. No entanto, houve uma queda na concentração de ferro extraído entre 36 e 72 horas, antes de aumentar novamente. Isso pode ser devido a variações nas condições do processo, como pH ou temperatura, que podem ter afetado a eficiência da bio-oxidação durante esse período.

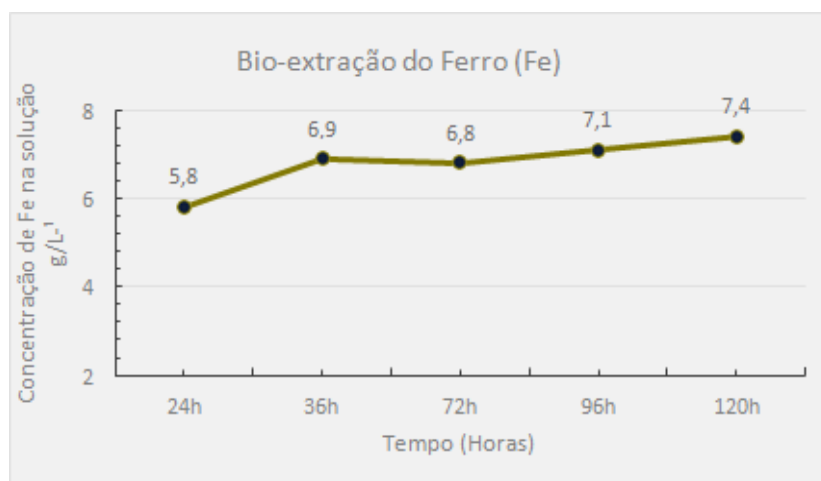


Figura 2: Extração de ferro ao longo do tempo de teste.

No entanto, os microrganismos utilizados no processo, *Leptospirillum ferrooxidans*, *Acidithiobacillus ferrooxidans* e *Acidithiobacillus thiooxidans*, não foram adaptados ao aumento da força iônica durante o processo de bio-oxidação. A adaptação dos microrganismos a essas condições poderia potencialmente aumentar a eficiência da extração de níquel, o que sugere uma área de melhoria para futuros experimentos.

A Figura 3 mostra os resultados da cianetação, que indicam uma melhoria significativa na eficiência da extração de ouro (Au) e paládio (Pd) quando a bio-oxidação é usada como pré-tratamento antes da cianetação. Observa-se um aumento progressivo na recuperação de ouro ao longo do tempo, de 0,26 para 0,31 e finalmente para 0,36. Isso sugere que a bio-oxidação facilita a lixiviação do ouro. Por outro lado, na cianetação direta (Figura 4), foi observado um aumento modesto na recuperação de ouro ao longo do tempo, de 0,12 para 0,13 e finalmente para 0,15. Isso sugere que a cianetação direta, sem o pré-tratamento de bio-oxidação, resulta em uma eficiência relativamente baixa de extração de ouro. A recuperação de paládio aumentou de 0,2 para 0,34 em três horas e atingiu 0,43 em seis horas. Embora haja um aumento, a eficiência é significativamente menor em comparação com a cianetação após a bio-oxidação.

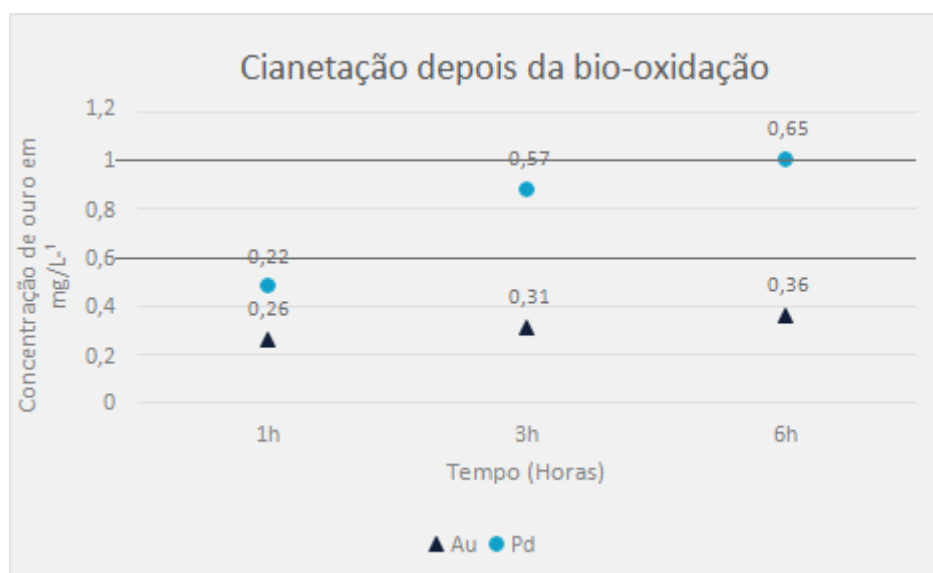


Figura 3: Extração de ouro e paládio ao longo do tempo de teste após bio-oxidação.



Figura 4: Extração de ouro e paládio ao longo do tempo de teste antes da bio-oxidação.

A maior concentração nos resultados após a bio-oxidação pode ser atribuída à capacidade desse processo de solubilizar sulfetos minerais complexos que encapsulam metais preciosos. Na ausência de bio-oxidação, os sulfetos permanecem, o acesso aos metais preciosos é limitado e a eficiência da cianetação é reduzida, além de ser menos rentável em comparação com a cianetação precedida pela bio-oxidação.

No entanto, ao incorporar uma etapa de bio-oxidação, a situação muda significativamente. Os sulfetos são oxidados, o que expõe os metais preciosos. Isso, por sua vez, torna a cianetação altamente eficaz na extração de ouro (Au) e paládio (Pd) do concentrado de flotação. Portanto, a bio-oxidação como pré-tratamento melhora, significativamente, a eficiência da extração de metais preciosos em processos industriais. Isso reforça a importância da bio-oxidação como etapa de pré-tratamento para a extração de metais preciosos.

5. Conclusão

A bio-oxidação tem se mostrado uma etapa a ser discutida para a extração eficiente de metais preciosos. Ao solubilizar os sulfetos minerais complexos, a bio-oxidação expõe os metais preciosos, tornando-os mais acessíveis para a extração subsequente dos mesmos por cianetação. Os resultados indicam que a eficiência de extração de ouro e paládio melhorou, significativamente, quando a bio-oxidação foi aplicada como pré-tratamento. Além disso, a ausência de bio-oxidação resultou em uma eficiência de extração relativamente baixa, pois os sulfetos não foram solubilizados inicialmente, limitando o acesso aos metais preciosos. Isso reforça a importância da bio-oxidação na melhoria da eficiência da cianetação. Portanto, incorporar uma etapa de bio-oxidação pode ser uma estratégia eficaz para aumentar a eficiência da extração de metais preciosos em processos industriais.

6. Agradecimentos

Agradeço ao MCTI e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa. Aos colaboradores do CETEM e aos meus orientadores Luis Gonzaga Santos Sobral e Andriela Dutra Norberto de Oliveira.

7. Referências Bibliográficas

KAKSONEN AH, MUDUNURU BM, HACKL R. **The role of microorganisms in gold processing and recovery - a review**. Hydrometallurgy. 2014; accessed March 18, 2024.

RODRIGUES MLM, LOPES KCS, LEÔNICO HC, SILVA LAM, LEÃO VA. **Biolixiviation of secondary copper sulfides with fluorine: Column experiments with *Acidithiobacillus ferrooxidans***. Chemical Engineering Journal. 2016.

RODRIGUES, MLM. **Bioleaching of copper with Mesophilic and Moderate Thermophilic Microorganisms: Secondary Sulfides Containing Fluorine and Printed Circuit Boards**. REDEMAT, ufop, 2015. 116 p.

BRIERLEY, CL. **Biohydrometallurgical perspectives**. Hydrometallurgy 2010; v.104, p.324-8.

TAO, H; DONGWEI, L. **Presentation on Mechanisms and Applications of Biolixiviation of Chalcopyrite and Pyrite in Biohydrometallurgy - A Presentation**. Biotechnology Reports 2014.

WATLING, H.R. **The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides - A review**. Hydrometallurgy, v. 84, p 81-108, 2006.

DARVANJOOBHI, MOHAMMAD HOSSEIN KARIMI; MAGDOULI, SARA; BRAR, SATINDER KAUR; ABDOLLAHI, HADI; ZOLFAGHARI, MEHDI. **Gold biooxidation from refractory sulfide minerals: a journey ahead**. Geomicrobiology Magazine, v. 3-5, p. 399-415, 2022. DOI: 10.1080/01490451.2021.1977431.

HENAO, DMO; GODOY, MAM. **Formation of jarosite pseudomorph from arsenopyrite oxidation using *Acidithiobacillus ferrooxidans***. Hydrometallurgy, v. 104, n. 2, p. 162-168, 2010.

DONGWEI, L; TAO, H; **Presentation on Mechanisms and Applications of Biolixiviation of Chalcopyrite and Pyrite in Biohydrometallurgy - A Presentation**. Biotechnology Reports 2014.

Educação ambiental em territórios com mineração: Abordagem Ecosistêmica. O uso da infografia como ferramenta de educação ambiental e popularização da ciência

Environmental education in territories with mining: Ecosystem Approach the use of infographics as a tool for environmental education and popularization of science

João Marcelo Quintiliano Ramos
Bolsista PCI, Cientista Ambiental, B.Sc.

Zuleica Carmen Castilhos
Supervisora, Bioquímica, D.Sc em Geociências

Resumo

O rompimento da Barragem I, de minério de ferro, da Vale S.A., em Brumadinho, em janeiro de 2019, desencadeou a iniciativa de pesquisadores do CETEM em realizar uma avaliação dos impactos ambientais gerados pelo desastre, sob perspectiva Ecosistêmica. Essa metodologia compreende o ser humano como parte integrante da natureza e um agente de transformação, e exige uma devolutiva social dos resultados encontrados, como forma de produzir insumos à capacitação científica, educação ambiental e empoderamento social. A tradicional linguagem acadêmico-científica, não tem alcançado um diálogo efetivo, sendo necessário pensar novas formas de popularização da ciência. Nesse sentido, esse trabalho explora o uso da Infografia como ferramenta de divulgação científica por ser uma linguagem visual e acessível à sociedade em geral. As próximas atividades incluem a avaliação da eficácia da infografia como meio de fomentar a Educação Ambiental sobre os impactos decorrentes do rompimento da barragem B-I de minério de ferro da VALE em Brumadinho.

Palavras-chave: infografia; divulgação científica; ecosistêmica.

Abstract

The collapse of Vale S.A.'s iron ore Dam I in January 2019 triggered the initiative of researchers. They aimed to evaluate the environmental impacts generated by the disaster from an ecosystem perspective. This perspective understands human beings as an integral part of nature and agents of transformation. It also requires social feedback on the results found as a way of producing inputs for scientific capacity, environmental education, and social empowerment. The traditional academic-scientific language doesn't reach an effective social dialogue, making it necessary to think of new ways of popularizing science. In this sense, this work explores the Infographic's use as a tool of scientific dissemination to be a visual language that becomes accessible to society. The activities include the evaluation of infographics as a way to foster Environmental Education about the arising of Vale S.A.'s iron ore Dam I impacts in Brumadinho.

Key words: infographics; scientific dissemination; ecosystem.

1. Introdução

A pesquisa “Enfoque Ecológico de Saúde, Meio Ambiente e Qualidade de Vida no Estudo dos Impactos do Rompimento da Barragem I da Mina Córrego do Feijão, VALE S.A, em Brumadinho-MG” (CASTILHOS & MINAYO, 2024) aborda as atividades produtivas, em especial da mineração, dentro de dinâmicas específicas e das relações entre as esferas do poder econômico das atividades de mineração e do poder político local, entre as do mundo da produção e da vida social. Desta forma, neste trabalho os impactos ambientais e à saúde humana são observados no âmbito destas relações complexas.

De acordo com Augusto & Mertens (2018) “a abordagem ecossistêmica (é requerida) não apenas em relação à pesquisa, mas também nas intervenções socioambientais necessárias à restauração da vida e da saúde em toda a região acometida.” Por isso, as soluções para os problemas ambientais complexos são produtos da interação e de responsabilidade de muitas partes interessadas (MINAYO, 2002). Sendo assim, a apropriação dos conhecimentos científicos pela população contribui para a sua participação e amplifica sua voz nas decisões. Para tanto, é imprescindível que estudos sobre os impactos ambientais e à saúde humana decorrentes do rompimento da Barragem I dialoguem com as diferentes realidades que compõem o cenário social (FREIRE, 1987).

Nesse sentido, no âmbito da abordagem ecossistêmica, dos impactos ambientais e da relação sociedade-natureza, este trabalho busca dialogar com as abordagens epistemológicas da “pesquisa-ação”, da “pedagogia do oprimido”, da “ecologia de saberes” e da “educação ambiental emancipatória” no enfrentamento do desafio de produzir materiais didáticos que alcancem as diversas realidades que compõem os cenários socioeconômico e socioambiental de Brumadinho.

Para Freire (1987), o “educar” tradicional não dialoga com as diferentes realidades que compõem o cenário social, sendo denominada pelo autor como “educação bancária”, onde o “saber” é uma doação dos que se julgam sábios aos que julgam nada saber. Por isso propomos romper com a dinâmica da “educação bancária” e adotar a perspectiva da “pesquisa-ação”, aonde os interesses científicos e sociais estão articulados e convergem para produzir os conhecimentos necessários aos participantes (SANTOS, 2002).

A partir disso, Ecologia de Saberes supera a monocultura do saber científico considerando outras formas de produção e compartilhamento de conhecimentos (SANTOS, 2002), rumo a uma Educação Ambiental Emancipatória que colabore com a compreensão de realidade trazendo insumos para uma busca por equidade, politização e denúncias de violação dos direitos socioambientais (LOUREIRO et al., 2015).

Diante do último conceito, a Abordagem Ecológica atua de maneira transversal e compreende o ser humano como ator social integrante, o qual a partir do conhecimento ele integra e forma agentes de transformação. Portanto, o uso da Abordagem Ecológica como ferramenta investigativa, em prática, inclui, a articulação com os movimentos sociais, tendo o povo como protagonista, a presença e a ação do estado visando mudanças concretas nas relações com as condições ambientais e de saúde (MINAYO, 2002).

A metodologia exige como um de seus produtos, a devolutiva à sociedade dos resultados gerados pelas pesquisas realizadas. Mediante isso, a inclusão de cientistas, estudantes e a população em geral, favorece a transferência de tecnologia e a posse da descoberta da investigação (MERGLER 2001 appud MINAYO, 2002). Sendo necessário que se explorem novas formas de popularização da ciência, a presente pesquisa explora o uso da Infografia como uma ferramenta de divulgação científica e popularização da ciência.

A Infografia é um recurso linguístico, a partir de códigos, símbolos, formas e imagens, utilizando conjuntamente ou não um texto para transmitir uma determinada informação. Entende-se a infografia como a apresentação do binômio imagem e texto (conciso) em qualquer suporte, podendo ser impresso ou eletrônico, para a transmissão de mensagens e informações (OLIVEIRA, J. et al., 2022). O infográfico possui a capacidade de facilitar a difusão do conhecimento, utilizando o recurso visual para o alcance da educação, de maneira geral.

O conhecimento técnico-científico muitas vezes disseminado em formatação culta e impessoal, por si só produz um distanciamento em relação a diversos segmentos sociais. Corroborando para a manutenção da informação técnico-científica no nicho das instituições acadêmicas. De acordo com FIRMO, H.T & LIMA, T.A. (2018) "a produção científica enxuta e especializada pode falhar em tornar democrático para a sociedade civil o conhecimento adquirido, de forma que o mesmo pode nunca ser tornado público."

A representação visual está presente no cotidiano do indivíduo desde os primórdios da civilização humana, sendo o recurso utilizado como ferramenta linguística de comunicação e representação da realidade. Logo, o homem já fazia registros em cavernas, os petróglifos, símbolos esculpido em rocha que são reconhecidos como uma linguagem gráfica das sociedades primitivas (KANNO, 2013). De acordo com Carvalho & Aragão (2012) appud in Costa (2022) "o infográfico é um artefato de comunicação que pode ser interpretado por intermédio da integração de imagens, textos e/ou formas."

Presente no cotidiano da sociedade ao longo do tempo, a Infografia se tornou útil para a veiculação de informações, sobretudo a científica e a Educação Ambiental, por meios de comunicação como as mídias digitais e outros. De acordo com JÚNIOR, et al. (2017) appud in OLIVEIRA, J. et al. (2022) "é um gênero que faz parte do cotidiano dos alunos e faz uso de tecnologias digitais para sua composição e compartilhamento".

2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é promover a divulgação científica dos resultados e das informações geradas pelos estudos ambientais coordenados pelo CETEM após o rompimento da barragem B-I de minério de ferro da VALE em Brumadinho. Os objetivos específicos são: i) priorizar as informações a serem transmitidas, com a seleção de dois eixos temáticos "contaminação terrestre" e "ecotoxicologia terrestre e aquática"; ii) maximizar o alcance da transmissão do conhecimento com a utilização de infográficos como ferramenta de divulgação científica.

3. Material e Métodos

Para a divulgação científica dos resultados e das informações geradas pelos estudos ambientais coordenados pelo CETEM/MCTI sobre a contaminação terrestre e análises ecotoxicológicas terrestre e aquática, decorrentes do rompimento da barragem de minério de ferro da VALE em Brumadinho, esse trabalho se baseou nos documentos: Castilhos & Minayo (2024), Siqueira, D., et al. (2022); Koifman, G., et al. (2023); Siqueira, D (2020), Lourenço (2020) e Lourenço (2021).

Na priorização das informações a serem transmitidas, trabalhamos com dois eixos temáticos “contaminação terrestre” e “ecotoxicologia terrestre e aquática”. A escolha destes eixos para priorizar os assuntos foi resultado do mais alto nível de confiabilidade nos dados obtidos nos estudos e da dificuldade neste momento, em se abordar temas mais complexos, como os relacionados aos riscos à saúde humana.

Para a confecção dos infográficos foi utilizada a plataforma online: Canva, uma plataforma online de design e comunicação visual, criada em 2013, que permite a criação de logotipos e outros, e que objetiva colocar o poder do design ao alcance de todas as pessoas do mundo (Portal Canva, 2024).

4. Resultados e Discussão

Dois infográficos “Linha do Tempo” e “Avaliação de risco ecológico” foram gerados a partir da priorização de assuntos a serem tratados.

O infográfico “Linha do tempo” (Figura 1) descreveu os fatos históricos e econômicos da atividade mineradora no território, a construção da Barragem I pela empresa “Vale do Rio Doce”, bem como a privatização da empresa se tornando a VALE S.A., até o momento do rompimento da Barragem I e das barragens IV e IV-A.



Figura 1. Infográfico Linha do Tempo. Elaboração própria.

O infográfico “Avaliação de risco ecológico” (Figura 2) apresenta um ambiente natural com os ecossistemas terrestre e aquático demonstrando como a disposição dos rejeitos e oferece o maior risco potencial no ambiente terrestre (camada subterrânea do solo) e aquático (lençol freático e águas fluviais). A isso foram acrescentadas as representações gráficas dos organismos utilizados junto aos resultados para as análises ecotoxicológicas.

Para os organismos de ambiente aquático como a *Daphnia similis* (microcrustáceo), a Figura 2 demonstra 25% em perda de mobilidade (SIQUEIRA, 2020), para a *Chlorella vulgaris* (algas), foi feita uma média dos dados de Lourenço (2020) a qual foi indicada uma taxa de reprodução de apenas 24,5%, em elutriatos, ou seja, menos 104,4%, do que seria em um habitat de água doce, segundo a amostra de referência de 128,9% (LOURENÇO, 2020).

O ambiente aquático (Figura 2) demonstrou o processo de lixiviação de metais e a deposição dos rejeitos *in natura*, simulando os “elutriatos” (lixiviados) das amostras. Ele mostra um cenário de risco que inclui a precipitação da chuva, lixiviação e o processo de erosão dos rejeitos depositados após o colapso da barragem, considerando soluções potencialmente tóxicas (SIQUEIRA et al., 2021).

No compartimento terrestre, os colêmbolos tiveram 50% de mortalidade e redução significativa da reprodução (Lourenço, 2020). No caso da *Eisenia andrei*, 43,7%, das minhocas perderam biomassa, possivelmente por falta de matéria orgânica (LOURENÇO, 2020) devido à qualidade do solo representado (Figura 2).

De acordo com os resultados de SIQUEIRA (2022), sobre o solo, foi feito um comparativo entre o valor encontrado para a área de referência e a média geral (AR/MG) de todas áreas para os parâmetros de COT - 0,94% / 0,29%, Δ pH - 0,3 / 1,7; NT - 5,05% / 0,35%, densidade - 2,46 g/m³/ 3,44 g/m³ e CRA - 60,4% / 42,4%. Essa relação indica nas amostras analisadas, um solo de menor qualidade em relação à amostra de referência. Complementando SIQUEIRA (2022), KOIFFMAN (2021) evidencia o processo do cultivo de alface (*Lactuca sativa*), num solo potencialmente contaminado.

O alto percentual de lama (silte + argila) gera compactação do solo junto à altas concentrações de ferro, produzindo baixa CRA, afetando a germinação de sementes e o sistema radicular (Koiffman, 2021). Após a deposição de rejeitos, a baixa nos teores de N (nitrogênio) e COT, indicando o enriquecimento por Fe (ferro), causa a redução do teor de matéria orgânica (Lourenço, 2020).

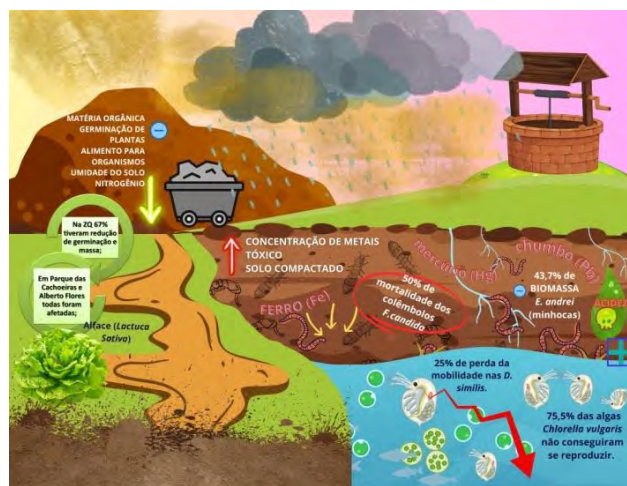


Figura 2. Infográfico Avaliação de Risco Ecológico. Elaboração própria.

5. Conclusão

Atualmente existe a necessidade de que a linguagem acadêmico-científica se aproxime da sociedade. Nesse sentido, são necessárias novas formas usuais de linguagem e códigos que façam a informação científica com sua importância e veracidade, alcançar as diversas camadas da sociedade. Diante disso, este trabalho concluiu que há grande dificuldade em se simplificar informações científicas, e que os infográficos são recursos valiosos. A utilização dos Infográficos para divulgar a linguagem acadêmico-científica colabora com a popularização da ciência de forma geral, e neste caso específico, com a Educação Ambiental.

Eles podem ser veiculados em diversas mídias digitais, incluindo aplicativos acessados com smartphone, podendo ser, inclusive, combater a disseminação de ideias e fatos inverídicos, popularmente chamados de “*fake news*” no atual cenário da “Era da pós-verdade” e renúncia da ciência. O excesso de informações, consumo de dados, individualismo e a necessidade de satisfação sem se importar com o que é verdade ou não, trouxe a “Pós-verdade”, (ALMADA, A., 2021). Surgindo assim os movimentos anti-ciência ancorados na pós-verdade e *fake news* que encontram guarida na sociedade (MORAIS FEITOSA, 2021).

Para os próximos passos do trabalho, pretende-se desenvolver infográficos com as outras temáticas abordadas nos estudos-base citados, e realizar uma análise qualitativa e quantitativa da utilização e compreensão dos mesmos, por diversos grupos sociais que tiverem acesso ao material. Os resultados poderão indicar a eficácia da infografia como meio de fomentar a Educação Ambiental sobre os impactos decorrentes do rompimento da barragem B-I de minério de ferro da VALE em Brumadinho.

6. Agradecimentos

Agradeço imensamente a oportunidade que me foi concedida através da bolsa do CNPq, como forma de engajamento à popularização da ciência.

7. Referências Bibliográficas

ALMADA, A.. A era da pós-verdade no cenário político contemporâneo. Revista Internet & Sociedade, v.2, n.1 São Paulo, Jun. 2021. Disponível em: < <https://revista.internetlab.org.br/sobre/>> Acesso em: 30 out. 2024.

AUGUSTO, L.G.S.; MERTENS, F. Abordagens ecossistêmicas em saúde, ambiente e sustentabilidade: avanços e perspectivas/ Ecosystem approaches to health, environment and sustainability: advances and perspectives. Sustentabilidade em Debate - Brasília, v. 9, n.1, p. 16-22, abril/2018.

CASTILHO, Z.C.; DOMINGOS, L.M.; MINAYO, M.C.. Os Atingidos de Brumadinho. A TRAGÉDIA DO ROMPIMENTO DA BARRAGEM DE MINÉRIO E SUAS CONSEQUÊNCIAS (2019). Rio de Janeiro, RJ, 2024.

FREIRE, Paulo. Pedagogia do oprimido. 17. ed. Rio de Janeiro: Paz e Terra, 1983. Disponível em: <https://cpers.com.br/wp-content/uploads/2019/10/Pedagogia-do-Oprimido-Paulo-Freire.pdf> Acessado em: 21/10/2024.

KANNO, M. Infografe: Como e porque usar infográficos para criar visualizações e comunicar de forma imediata e eficiente. São Paulo: Edição eletrônica, 2013. Disponível em: <https://designlyn.wordpress.com/wp-content/uploads/2014/06/infografemariokannopagsimples-130822154840-phpapp02.pdf>, acessado em: 30/10/2024.

LOUREIRO, F. et al. (Orgs.). Pensamento Ambientalista numa sociedade em crise., 2015.1 ed. Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Editora NUPEM, 2015, 270 p.

LOURENÇO, R. S.; CASTILHOS, Z. C.; CESAR, R. G. Avaliação ecotoxicológica de material sólido disposto sobre os solos e sistemas hídricos após rompimento da Barragem 1, da Vale S.A., em Brumadinho (MG) = Ecotoxicological assessment of solid material disposed on soils and waters systems after Vale's Mining Dam collapse in Brumadinho (MG). In: ANAIS DA JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2020. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2020. p. 148-152.

LOURENÇO, R. S.; CASTILHOS, Z. C.; CESAR, R. G. Contaminação ambiental por metais após o rompimento da barragem I, da VALE S.A, em Brumadinho (MG).In: ANAIS DA JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 2021. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2021.

MINAYO, MC de Souza. Enfoque Ecosistêmico de Saúde e Qualidade de Vida. In: Saúde e Ambiente Sustentável: Estreitando nós. (Maria Cecília de Souza Minayo e Ary Carvalho de Miranda, org.). Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 2002.

MORAIS FEITOSA, A. A.; GOMES DE MEDEIROS, F. V.; MAIA CAVALCANTE, C. A. EDUCAÇÃO CIENTÍFICA NA ERA DA PÓS-VERDADE: A FRAGILIZAÇÃO DOS CONHECIMENTOS BIOLÓGICOS. Revista Brasileira de Ensino de Ciências e Matemática, [S. l.], v. 5, n. 1, 2021. DOI: 10.5335/rbecm.v5i1.11733. Disponível em: <https://seer.upf.br/index.php/rbecm/article/view/11733>.

OLIVEIRA, J.; RODRIGUES, E.D.; PONTES FILHO, M. C. **USO DE INFOGRÁFICOS COMO RECURSO DIDÁTICO NO ENSINO DE CIÊNCIAS E BIOLOGIA: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**. CAMPINA GRANDE, PB. Mar 2021. Disponível em: < <https://editorarealize.com.br/edicao/detalhes/escola-em-tempos-de-conexoes>> Acesso em: 20 out. 2024.

Portal Canva. O poder do design ao seu alcance. Disponível em: https://www.canva.com/pt_br/about/ Acessado em: 31/10/2024.

SIQUEIRA, D.; et al. Terrestrial and aquatic ecotoxicity of iron ore tailings after the failure of VALE S.A mining dam in Brumadinho (Brazil). Journal of Geochemical Exploration, v. 235, 2022.

SIQUEIRA, D. **Aspectos químicos, físicos, mineralógicos e ecotoxicológicos da lama gerada a partir do rompimento de barragem de mineração em Brumadinho (MG)**. 2020. 123p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Programa de Pós-graduação em Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).

Mercado de Lítio: Uma visão sobre as importações e exportações de produtos e concentrados minerais

Lithium market in Brazil: An overview of imports and exports of products and mineral concentrates

João Marcos Silva Rosendo dos Santos

Bolsista PCI, Químico, Tec.

Paulo Fernando Almeida Braga

Supervisor, Químico, D. Sc.

Resumo

No Brasil, o lítio é amplamente extraído do espodumênio e tem sido alvo de pesquisas devido ao crescimento da demanda por veículos elétricos e eletrônicos que utilizam o metal. Este estudo analisou as exportações de espodumênio e as importações de compostos e produtos contendo lítio, com dados do Sistema Integrado de Comércio Exterior (SISCOMEX) para os anos de 2022 e 2024. Observou-se que o preço por tonelada em 2024, de exportação do espodumênio, reduziu US\$ 2.130,85, em comparação a 2022, enquanto as importações de veículos elétricos aumentaram em mais de 30 mil toneladas entre 2022 e 2023.

Palavras-chave: Espodumênio; eletrônicos; Lítio.

Abstract

In Brazil, lithium is largely extracted from spodumene and has become a research focus due to the growing demand for electric vehicles and electronics that use the metal. This study analyzed spodumene exports and imports of lithium-containing compounds and products, using data from the Integrated Foreign Trade System (SISCOMEX) for the years 2022 and 2024. It was observed that the export price per ton of spodumene decreased by \$2,130.85 in 2024 compared to 2022, while imports of electric vehicles rose by over 30,000 tons between 2022 and 2023.

Keywords: Spodumene; electronics; lithium.

1. Introdução

O lítio, metal mais leve e altamente reativo, é fundamental para baterias e tecnologias modernas devido à sua baixa expansão térmica e alta resistência em ligas com alumínio, tornando-o ideal para o desenvolvimento de baterias, vidros e cerâmicas. O aumento no uso de veículos elétricos e híbridos eleva a demanda por baterias de íon-lítio e intensifica o interesse global pelo metal. Este trabalho apresenta um panorama do mercado brasileiro de lítio, abordando a exportação e importação de produtos contendo íon-lítio.

2. Objetivos

Levantar dos dados de exportação do concentrado de espodumênio e importação dos produtos contendo lítio.

3. Material e Métodos

O estudo aborda o comércio exterior brasileiro de bens, focando na exportação e importação de produtos e minerais contendo lítio. Os dados foram coletados na plataforma do Sistema Integrado de Comércio Exterior (SISCOMEX, 2024) e no Anuário Mineral Brasileiro Interativo (ANM, 2024). Para o estudo foi analisado os produtos por meio dos códigos da Nomenclatura Comum do MERCOSUL (NCM). Os produtos investigados foram o concentrado de minério de espodumênio (25309010), hidróxido de lítio (28252020), carbonato de lítio (28369100), baterias de Li-íon (85065010), outras baterias de íon lítio (85065090), acumuladores elétricos de íon de lítio (85076000), *e-bikes* e produtos similares (87116000), *mobile* e *smarthphones* (85171231), câmeras digitais (85258029), *tablets* (84713019), *notebooks* (84713012), outras máquinas com CPU (4714190), máquinas digitais (84713011) e *Ev's* (87038000). Os dados incluem os valores *Free On Board* (FOB) e o preço por tonelada.

4. Resultados e Discussão

4.1 Exportação do concentrado de minério de espodumênio

No Brasil as reservas de espodumênio estão concentradas na Província Pegmatítica Oriental. Ela abrange os estados de Minas Gerais, Bahia, Espírito Santo e Rio de Janeiro. Minas Gerais, especialmente a região do Orógeno Araçuai, concentra 90% do lítio nacional, um recurso importante para a indústria de baterias. Na Tabela 01 os dados de 2022 a 2024 mostram aumento na produção de concentrado de espodumênio, enquanto o valor (US\$) e o preço por tonelada (US\$/t) indicaram tendência de queda. Essa movimentação está alinhada as previsões de crescimento da demanda global de lítio para 1.326 Kt até 2040, e que pode ser um dos fatores da redução no preço do produto (IEA, 2024).

Tabela 01. Produção e valor do concentrado de espodumênio.

Ano	Produção (t)	Valor (US\$)	US\$/t
2022	107.168	321.808.254	3.002
2023	232.959	492.735.544	2.115
2024	256.519	223.682.796	871

4.2 Importações de produtos contendo lítio.

O lítio tornou-se parte integrante da vida contemporânea. Além de seu uso em fármacos para o tratamento de transtorno bipolar, também é utilizado em baterias de íon-lítio, *tablets*, computadores, câmeras, dentre outros. Na Figura 01 contém os dados dos produtos em toneladas, e observou-se que os veículos elétricos (EV's) têm a maior quantidade de lítio em massa, com cerca de 4,5 kg de Carbonato de Lítio Equivalente (LCE). A demanda global por esse metal cresce à medida que normas ambientais buscam reduzir as emissões de gases poluentes de veículos à combustão. Esse aumento na fabricação de EV's impulsiona a demanda por lítio, que deve triplicar até 2025 (GARCIA, *et. al*, 2023). A importação de veículos elétricos no Brasil alcançou US\$ 1 bilhão nos primeiros sete meses de 2024, um aumento de 931% em relação ao mesmo período em 2023 (CNN BRASIL, 2024).

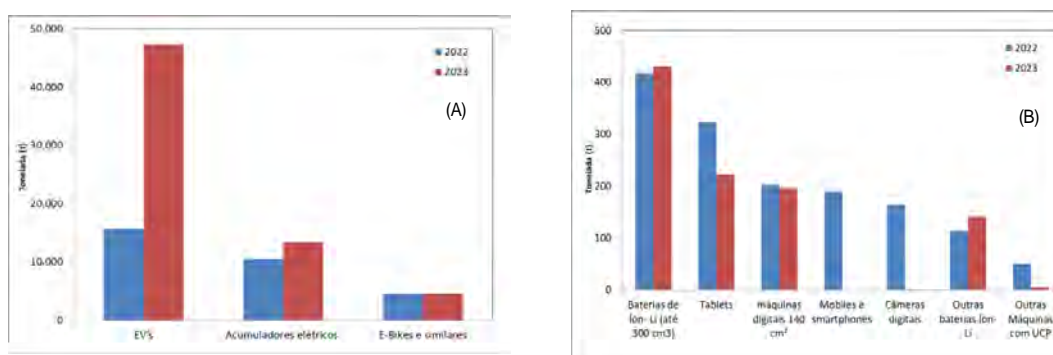


Figura 01. Importação dos produtos nos anos de 2022 e 2023. (A) acima de 5 mil t (B) abaixo de 500t.

5. Conclusão

O estudo identificou o espodumênio como principal produto da balança comercial do lítio, com exportações de aproximadamente US\$ 492,7 milhões em 2023. Observou-se uma "corrida" global pelo lítio, impulsionada por veículos elétricos, baterias de íon-lítio e outros dispositivos contendo lítio. No Brasil, o concentrado de espodumênio é exportado como matéria-prima, mas sua aplicação doméstica é restrita, contrastando com a tendência global voltada para tecnologias avançadas.

6. Agradecimentos

Ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações pelo incentivo à pesquisa no Brasil, via CNPq e Programa de Capacitação Institucional (PCI-CETEM/MCTI), que financiou esta pesquisa. Agradeço aos meus supervisores, Dr. Paulo Braga e Dr^a. Caroline Brigido, pelo suporte no desenvolvimento desta pesquisa.

7. Referências Bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (ANM). **Relatório de Produção Mineral do Brasil: Dados sobre o Mercado de Lítio**. Brasília: ANM, 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/anm>. Acesso em: 04 nov. 2024.

CNN BRASIL. **Importações de veículos elétricos movimentam US\$ 1 bi em 2024 em alta de 931%**. Disponível em: <https://www.cnnbrasil.com.br/economia/macroeconomia/importacoes-de-veiculos-eletricos-movimentam-us-1-bi-em-2024-em-alta-de-931-diz-pesquisa/>. Acesso em: 01 nov. 2024.

SISTEMA INTEGRADO DE COMÉRCIO EXTERIOR (SISCOMEX), 2022. **Exportação e Importação Geral**. Disponível em: <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral/79556>. Acessado em: 31 de Out. de 2024.
INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Global critical minerals outlook 2024**. Paris: IEA, 2024. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/global-critical-minerals-outlook-2024>. Acesso em: 31 de Out. de 2024.

VEGA GARCIA, L.; HO, Y. C.; MYO THANT, M. M.; HAN, D. S.; LIM, J. W. *Lithium in a Sustainable Circular Economy: A Comprehensive Review*, v. 11, n. 4, p. 418, 2023.

Caracterização de amostras geológicas por espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS)

Characterization of Geological Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry (F AAS)

João Vitor dos Anjos de Alcântara
Bolsista PCI, Técnico em química.

Arnaldo Alcover Neto
Supervisor, Químico, D.Sc.

Resumo

A quantificação elementar de diversos tipos de amostras por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) permite resultados confiáveis para um número expressivo de elementos da tabela periódica. Para este trabalho, será desenvolvida a Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS) em materiais de referência certificado (MRC), representando uma amostra geológica. O princípio da técnica é baseado na medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos no estado fundamental. Utilizar esta técnica só é possível porque, antes, é promovida uma digestão de MRC, por via úmida, onde é aplicado um método de preparo de amostras sólidas para garantir a dissolução da mesma e a quantificação dos elementos de interesse. A partir dos tópicos trabalhados neste relatório, foi possível afirmar que A AAS é uma técnica confiável e eficiente, que continua sendo amplamente utilizada em laboratórios de pesquisa e industriais para estudos geológicos e ambientais.

Palavras-chave: Absorção atômica; Chama; Amostras geológicas; Quantificação.

Abstract

Elemental quantification of various types of samples by Atomic Absorption Spectrometry (AAS) provides reliable results for a significant number of elements in the periodic table. For this work, Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) will be developed on certified reference materials (CRM), representing a geological sample. The principle of the technique is based on the measurement of the absorption of electromagnetic radiation intensity from a primary radiation source by gaseous atoms in the ground state. This technique is only possible because CRM digestion is promoted beforehand by wet chemistry, where a solid sample preparation method is applied to ensure its dissolution and the quantification of the elements of interest. From the topics covered in this report, it was possible to assert that AAS is a reliable and efficient technique, which continues to be widely used in research and industrial laboratories for geological and environmental studies.

Keywords: Atomic absorption; Flame; Geological samples; Quantification.

1. Introdução

A análise de amostras geológicas é essencial na geociência, abrangendo aplicações em geologia econômica e geoquímica ambiental. A depender do atomizador, surgem as seguintes classificações para a Absorção Atômica: com forno de Grafite (GFAAS), com Geração de hidreto (HGAAS) ou com Chama (FAAS). Fundamentada nos princípios de absorção atômica, a Espectrometria com chama tem sido crucial para a quantificação de elementos metálicos em concentrações relativamente pequenas, proporcionando alta seletividade e precisão (SKOOG et al., 2014; KRUG et al, 2006). Por oferecer rapidez na obtenção de resultados, a Técnica se tornou uma opção atraente para análises rotineiras em laboratórios de pesquisa e industriais e, para além disso, sua principal vantagem de alta seletividade contribui para uma excelente precisão com chances bem reduzidas de ruído (interferência). Na literatura científica, a F AAS é apresentada como uma técnica consolidada e desde seu desenvolvimento na década de 1950, ela desempenha um papel importante nos estudos de mineralização e sedimentação de metais. Entretanto, a técnica enfrenta limitações, como a baixa sensibilidade para concentrações inferiores à unidade ppm e dificuldades com elementos que requerem alta temperatura de atomização (AMORIM et a, 2008). Estas incapacidades promovem as técnicas de: Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) e Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS), por serem mais sensíveis e multielementares (AMORIM et a, 2008).

2. Objetivo

- Revisar a literatura científica sobre caracterização de amostras geológicas por F AAS, com base nos fundamentos de espectrometria;
- Analisar aplicações da F AAS na detecção de metais em rochas e solos;
- Discutir vantagens e limitações da técnica no contexto das geociências;
- Utilização de Materiais de Referência Certificado (MRC), representando as amostras geológicas.

3. Amostras geológicas para análise química

A caracterização, através da quantificação, de amostras geológicas por AAS requer uma verificação detalhada de suas propriedades físico-químicas, especialmente a presença de elementos metálicos em concentrações relativamente pequenas. A análise de amostras sólidas depende de procedimentos de preparo que garantam a correta dissociação dos minerais e a extração dos analitos (elementos de interesse) (Skoog et al., 2014; Krug et al., 2006). Em particular, aberturas a partir de digestão ácida, em micro-ondas, vaso aberto ou fusão são utilizadas para dissociar componentes metálicos em dispersões, sejam elas líquidas ou sólidas, produzindo amostras bem solubilizadas e sem resíduos, tornando-se procedimentos importantes para uma análise instrumental de excelência. É importante destacar a utilização de padrões (soluções cuja concentração é conhecida) de qualidade, nas curvas de calibração, pois o uso deles são essenciais para garantir exatidão e precisão em análises quantitativas (Krug et al., 2006).

4. Princípio da técnica

A Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (AAS) é baseada no princípio da absorção de luz por átomos no estado gasoso (Skoog et al., 2014; Krug et al., 2006). A introdução de uma amostra líquida no nebulizador resulta em um aerossol fino que é transportado à chama, composta por ar-acetileno ou óxido nitroso-acetileno (dependendo do átomo a ser analisado) que otimiza a atomização dos elementos, assegurando uma correta absorção dos comprimentos de onda específicos dos metais presentes nas amostras geológicas (Krug et al., 2006). A radiação absorvida é proveniente de uma lâmpada de cátodo oco (HCL) ou uma lâmpada de descarga sem eletrodos (EDL). Pela lei de Lambert-Beer, A intensidade da radiação absorvida é diretamente proporcional à concentração do elemento na amostra ($A = \epsilon \cdot b \cdot c$). Posteriormente, é calculado a exatidão e precisão dos resultados, através de desvio padrão (SD) e desvio padrão relativo (RSD%). Embora a F AAS ofereça alta seletividade e precisão, ela possui limitações em elementos que requerem temperaturas mais elevadas para atomização e em concentrações muito baixas (Skoog et al., 2014; Krug et al., 2006), nesses casos, métodos alternativos como GFAAS, ICP-OES ou ICP-MS são recomendados.

5. Conclusão

A partir da revisão realizada, é possível afirmar a Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F AAS) como uma técnica fundamental na análise de amostras geológicas, pois suas principais características oferecem uma boa quantificação de elementos metálicos em concentração em escala ppm. A rapidez e facilidade de uso, tornam-a amplamente aplicada em análises de rotina tanto em laboratórios de pesquisa, quanto industriais. Outras vantagens como a alta seletividade e a excelente precisão com baixa interferência, contribuem para sua popularidade e continuidade de uso, mesmo em um cenário com técnicas mais modernas e sensíveis que superam suas limitações. Essas qualidades consolidam a F AAS como uma ótima ferramenta no estudo geológico e ambiental, viabilizando o avanço das pesquisas em geociências. A compreensão detalhada de seus benefícios, dos processos de preparo de amostras e do uso de padrões de qualidade, maximizam a precisão e a exatidão dos resultados, mantendo ela como um método confiável e eficiente na análise química de materiais geológicos. Nesta etapa, o relatório não apresenta resultados experimentais por ser um estudo da literatura científica, os passos futuros é aplicar esse conhecimento teórico revisado em análises quantitativas de amostras com teores baixos na natureza, e comparar metodologias de quantificação de metais alcalinos como, por exemplo, emissão e absorção.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida, ao CETEM pela infraestrutura, ao meu supervisor Dr. Arnaldo Alcover Neto e aos meus colegas da COAMI.

7. Referências

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; & CROUCH, S. R.. "Fundamentos de Química Analítica.". 8ª ed. São Paulo: Thomson, cap.28, p.796-823, 2014.

KRUG, F. J.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. *"Espectrometria de Absorção Atômica: Parte 1. Fundamentos e atomização com chama."*. São Paulo, 2006. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5574429/mod_folder/content/0/2-Apostila%20AAS- Fundamentos%20Instrumenta%C3%A7%C3%A3o%20e%20Chama.pdf>. Acessado em: 23 de outubro de 2024.

AMORIM, F. A. C.; LOBO, I. P.; SANTOS, V. L. C. S.; FERREIRA, S. L. C.. *"Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares."*. Bahia, 2008. Disponível em: <scielo.br/j/qn/a/www65HYGJMp8T6SWg7DnBxM/format=pdf&lang=pt>. Acessado em 23 de outubro de 2024.

Caracterização dos finos do beneficiamento de rochas ornamentais (FiBRO) e de argilas para fabricação de cerâmica de revestimento

Characterization of the fines from the beneficiation of ornamental stones (FiBRO) and clays for the manufacture of ceramic tiles

Kayrone Marvila de Almeida
Bolsista PCI, Eng. de Minas, M.Sc.

Leonardo Luiz Lyrio da Silveira
Supervisor, Geólogo, D. Sc.

Resumo

Em 2023, o Brasil produziu cerca de 10 milhões de toneladas de rochas ornamentais, consolidando-se como o quarto maior produtor mundial. Entretanto, esse setor gera volumes significativos de resíduos: estima-se que apenas 74% de um bloco de rocha se converte em chapa, enquanto o restante se transforma em resíduos finos, totalizando aproximadamente 3,5 milhões de toneladas, que são direcionadas a aterros. A Instrução Normativa 12/2023, emitida pelo Instituto Estadual de Meio Ambiente (IEMA) em parceria com o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), permite o uso desses resíduos, denominados Finos do Beneficiamento de Rochas Ornamentais (FiBRO), em artefatos de cerâmica vermelha e cimento Portland. Contudo, o uso do FiBRO para cerâmica de revestimento ainda é uma possibilidade inovadora. Portanto, a pesquisa busca avaliar sua viabilidade como matéria-prima alternativa para a produção de cerâmicas de revestimento, oferecendo uma alternativa sustentável para o setor. Os ensaios indicam que o FiBRO possui densidade semelhante à das argilas, fator que contribui para a homogeneidade do produto final. Sua composição granulométrica, com 12% de argila, 58% de silte e 30% de areia, permite melhor preenchimento dos poros, o que pode reduzir a absorção de água. Adicionalmente, o alto teor de óxidos fundentes no FiBRO favorece a formação de uma fase líquida durante a queima, reduzindo a porosidade e aprimorando as propriedades do material cerâmico. Este estudo inicial pretende aprofundar a caracterização do FiBRO em formulações cerâmicas, visando contribuir para a sustentabilidade, a valorização de resíduos industriais e a promoção de práticas de economia circular no setor.

Palavras-chave: cerâmica de revestimento; resíduo; FiBRO; economia circular.

Abstract

In 2023, Brazil produced approximately 10 million tons of ornamental stone, solidifying its position as the fourth- largest global producer. However, this sector generates significant volumes of waste: it is estimated that only 74% of a stone block is converted into slabs, while the remainder becomes fine wastes, totaling approximately 3.5 million tons, which are directed to landfills. Normative Instruction 12/2023, issued by the State Institute of Environment (IEMA) in partnership with the Mineral Technology Center (CETEM), permits the use of these wastes, known as Fine Wastes from Ornamental Stone Processing (FiBRO), in red ceramic

artifacts and Portland cement. However, the use of FiBRO in ceramic tiles remains an innovative possibility. This research therefore aims to assess its feasibility as an alternative raw material for tile production, offering a sustainable alternative for the industry. Tests indicate that FiBRO has a density similar to that of clays, a factor that contributes to the homogeneity of the final product. Its particle size distribution, with 12% clay, 58% silt, and 30% sand, allows for better pore filling, which may reduce water absorption. Additionally, the high content of fluxing oxides in FiBRO promotes the formation of a liquid phase during firing, reducing porosity and enhancing the properties of the ceramic material. This initial study seeks to further characterize FiBRO in ceramic formulations, aiming to contribute to sustainability, the valorization of industrial waste, and the promotion of circular economy practices in the sector.

Key words: ceramic tiles; waste; FiBRO; circular economy.

1. Introdução

No ano de 2023, o Brasil alcançou uma produção estimada de 10 milhões de toneladas de rochas ornamentais, consolidando-se como um importante país no setor (ABIROCHAS, 2024). As exportações de rochas ornamentais somaram 1,11 bilhão de dólares, com destaque para o estado do Espírito Santo, que responde pela maior parte da produção nacional devido à sua ampla infraestrutura e tradição no beneficiamento.

No cenário global, o Brasil ocupa a quarta posição entre os maiores produtores de rochas ornamentais, ficando atrás apenas da China, Índia e Turquia (ABIROCHAS, 2024). Essa posição reforça a relevância do país no mercado internacional e a importância da indústria de rochas ornamentais para a economia brasileira, além de impulsionar o desenvolvimento de inovações tecnológicas e o aprimoramento de processos produtivos mais sustentáveis no setor.

A significativa produção de rochas ornamentais no Brasil também resulta em grandes volumes de resíduos, tanto na etapa de lavra quanto no beneficiamento. Estima-se que, em média, apenas 74% de um bloco de rocha é convertido em chapas, enquanto o restante se transforma em resíduos finos (Silveira; Vidal; Souza, 2014). Assim, com base na produção de 2023, aproximadamente 3,5 milhões de toneladas de resíduos foram gerados, sendo majoritariamente destinados a aterros. Esse descarte, típico de um modelo de economia linear, representa um desafio para o setor.

A busca por soluções para o reaproveitamento de resíduos de rochas ornamentais abre possibilidades promissoras para promover uma economia circular, transformando esses resíduos em novos produtos. Em 2023, a Instrução Normativa 12/2023 do Instituto Estadual de Meio Ambiente (IEMA), desenvolvida em parceria com o Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, autorizou o uso desses resíduos, agora denominados FiBRO (Fino do Beneficiamento de Rochas Ornamentais), na produção de artefatos de cerâmica vermelha e cimento Portland, representando um marco importante para o setor. No entanto, ainda há um vasto campo de aplicações inexploradas, como o uso desses resíduos na fabricação de cerâmica de revestimento. Estudos recentes já demonstraram a viabilidade de combinar os resíduos de rochas

ornamentais com outros, como o caulim e o polimento de porcelanato, para produzir cerâmicas de revestimento (Caetano *et al.*, 2021). Ainda assim, outras linhas de pesquisa merecem atenção, como o potencial de utilizar resíduos de rochas ornamentais em formulações compostas exclusivamente por argilas.

A Lei nº 12.305/2010, que estabelece a Política Nacional de Resíduos Sólidos, define diretrizes essenciais para o manejo sustentável de resíduos, promovendo práticas que reduzam o descarte inadequado. Nesse contexto, os resíduos de rochas ornamentais, devido às suas propriedades, apresentam um possível potencial promissor para aplicações em revestimentos cerâmicos, favorecendo a criação de materiais sustentáveis para a construção civil. Ao redirecionar esses resíduos dos aterros para novos usos, essa abordagem se alinha aos princípios de sustentabilidade e responsabilidade ambiental defendidos pela legislação, contribuindo para a redução de impactos ambientais.

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho é investigar o uso dos finos do beneficiamento de rochas ornamentais (FiBRO) como matéria-prima alternativa para a produção de cerâmica de revestimento.

3. Material e Métodos

3.1. Coleta das amostras

As amostras dos finos do beneficiamento de rochas ornamentais - FiBRO foram obtidas em uma empresa de referência no setor de rochas ornamentais, localizada em Mimoso do Sul – ES. Este material resulta do corte de rochas ornamentais em tear multifio diamantado e do processo de polimento. Após o corte, os resíduos passam por etapas de secagem no filtro prensa e secagem ao sol, sendo posteriormente destinados ao aterro. A coleta foi realizada no pátio da empresa, onde o material estava em processo de secagem ao sol, o que facilita o manuseio e preparação para os ensaios.

Além do FiBRO, foram coletados três tipos distintos de argila em empresas do setor cerâmico, destinados a compor as formulações cerâmicas:

Argila Batinga: Proveniente de uma empresa de cerâmica vermelha voltada para a produção de tijolos. Esta argila é caracterizada por sua coloração escura.

Argila Areinha: Coletada também em uma empresa de cerâmica vermelha, apresenta uma granulometria visualmente maior, contendo grãos de quartzo.

Argila Branca Caulinitica: Esta argila foi obtida de uma empresa que a comercializa para a construção civil.

Todos os materiais coletados foram submetidos a secagem em estufa a 80°C, garantindo um teor de umidade controlado e uniforme. Em seguida, as amostras foram separadas para os ensaios de caracterização química, mineralógica e granulométrica, essenciais para identificar as propriedades de cada material e seu potencial de uso em formulações nas cerâmicas de revestimentos. O projeto tem apenas cinco meses, e alguns resultados dos ensaios de caracterização ainda estão sendo aguardados.

3.2. Análise granulométrica do FiBRO

A distribuição do tamanho de partículas dos finos de rochas ornamentais foi determinada utilizando o equipamento Malvern Mastersizer (modelo 2000), por meio da técnica de espalhamento de luz laser em baixo ângulo, conhecida genericamente como espalhamento de luz.

3.3. Densidade real

Foi realizado o ensaio de picnometria para determinação da densidade real do FiBRO e das argilas, seguindo os procedimentos estabelecidos pela norma DNER-ME 084/95. Esse ensaio é fundamental para caracterizar a densidade real dos materiais, um parâmetro importante para avaliar a qualidade e o desempenho das argilas e FiBRO nas formulações cerâmicas.

3.4. Fluorescência de raios-X

A caracterização química realizada no FiBRO foi feita por meio de fluorescência de raios-X. Os teores apresentados, expressos em porcentagem (%) em massa, são médias de três leituras e foram determinados por análise semiquantitativa (*standardless*) em espectrômetro por fluorescência de raios X (WDS-1), modelo AxiosMax (Panalytical).

4. Resultados e Discussão

De acordo com a International Society of Soil Science (ISSS), a fração argila é compreendida entre as frações de tamanho inferiores a 2 μm , o silte entre 2 μm e 20 μm , e acima de 20 μm até 200 μm é considerado areia (Santos, 1989). O resíduo fino do beneficiamento de rochas ornamentais apresentou 12% de fração < 2 μm , Figura 1. Essa fração é importante na formulação dos artefatos de cerâmica vermelha, pois possui granulometria fina. Além disso, ele possui 58% de partículas na fração de silte e 30% na fração de areia. Portanto, o resíduo apresenta uma maior quantidade de silte. Essa fração, em conjunto com a fração argila, pode colaborar para preencher melhor os poros e reduzir a absorção de água da cerâmica.

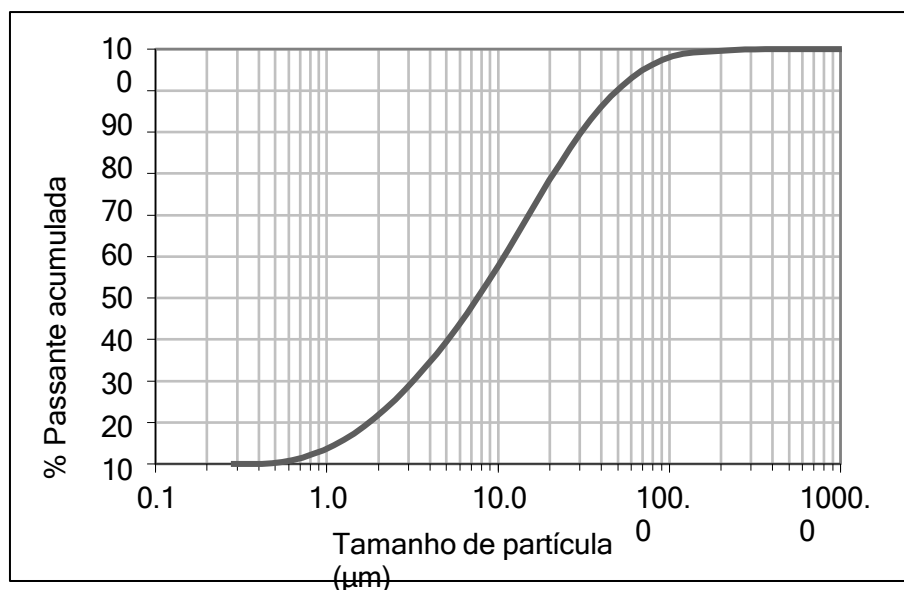


Figura 1. Análise granulométrica do FiBRO.

A Tabela 1 apresenta os valores da densidade real obtidos tanto do FiBRO quanto das argilas coletadas. Os resultados mostraram-se iguais para ambas as matérias-primas, indicando uma similaridade significativa entre a densidade do FiBRO e das argilas. Essa equivalência sugere que o FiBRO pode ser utilizado como uma alternativa viável nas formulações cerâmicas, pois suas características de densidade são compatíveis com as das argilas, o que pode contribuir para a homogeneidade e a qualidade do produto final.

Tabela 1. Densidade real do FiBRO e das argilas.

Matérias-primas	Densidade real
FiBRO	2,482 g/cm ³
Argila Batinga	2,286 g/cm ³
Argila Areinha	2,499 g/cm ³
Argila Branca Caulinitica	2,439 g/cm ³

A Tabela 2 detalha a composição química do FiBRO, que apresenta um elevado teor de SiO₂, alcançando 75,10%. Além disso, sua composição inclui óxidos fundentes alcalinos, como Na₂O e K₂O, bem como óxidos alcalinos-terrosos, como CaO e MgO. A presença significativa de óxidos fundentes favorece a formação da fase líquida durante o processo de queima, resultando em uma diminuição da porosidade. Essa redução na porosidade, por sua vez, leva a uma diminuição da absorção de água no produto cerâmico, o que faz melhorar suas propriedades tecnológicas.

Tabela 2. Composição química do FiBRO.

Elementos:	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	Outros
FiBRO:	75,10%	11,10%	3,38%	2,78%	2,55%	2,34%	1,68%	0,55%	0,52%

5. Conclusão

Os resultados destacam a viabilidade do resíduo fino do beneficiamento de rochas ornamentais (FiBRO) como um material promissor para a formulação de artefatos cerâmicos, especialmente em relação à sua granulometria e propriedades químicas. A análise granulométrica revelou que o FiBRO possui 12% de fração de argila, 58% de silte e 30% de areia, sendo a fração de silte predominante, o que pode contribuir para um melhor preenchimento dos poros e, conseqüentemente, para a redução da absorção de água na cerâmica. Além disso, a similaridade entre a densidade do FiBRO e das argilas coletadas sugere que o uso do FiBRO nas formulações cerâmicas pode resultar em um produto final homogêneo e de alta qualidade.

A composição química do FiBRO, apresentou óxidos fundentes, o que favorece a formação de uma fase líquida durante a queima, reduzindo a porosidade e aprimorando as propriedades tecnológicas do material cerâmico. É importante ressaltar que este projeto está em sua fase inicial, e os próximos passos envolvem a continuidade dos ensaios, a confecção de corpos de prova e a realização de testes de caracterização cerâmica, visando aprofundar o conhecimento sobre o potencial do FiBRO na produção de revestimentos cerâmicos. Espera-se que os resultados futuros promovam a valorização de resíduos industriais, impulsionando a inovação no setor cerâmico e fomentando práticas de economia circular e sustentabilidade.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão da bolsa do Programa de Capacitação Institucional PCI.

7. Referências Bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS - ABIROCHAS. **Balço do setor brasileiro de rochas ornamentais e de revestimento em 2023**. Informe 01/2024. Brasília/DF, 2024.

BRASIL. Departamento Nacional de Estradas de Rodagem. DNER-ME 084/95: **Agregado miúdo - determinação da densidade real**. Brasília, 1995.

BRASIL. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. **Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2010/Lei/L12305.htm>. Acesso em: 01 nov. 2024.

CAETANO, A. L. A.; MARQUES, V. C.; MACEDO, D. A.; FERREIRA, H. S.; DUTRA, R. P. S.; MENEZES, R. R. N. **Obtenção de cerâmica de revestimento sustentável desenvolvida com resíduos industriais**. Cerâmica Industrial, v. 26, n. 1, p. 1-11, 2022.

INSTITUTO ESTADUAL DE MEIO AMBIENTE. Instrução Normativa nº 12, de 2023. **Dispõe sobre critérios e procedimentos técnicos para o licenciamento ambiental de empreendimentos que exercem as atividades de Beneficiamento de Rochas Ornamentais**. Vitória: IEMA, 2023.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia das argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1989. v. 1, 4 p.
SILVEIRA, L. L. L.; VIDAL, F. W. H.; SOUZA, J. C. Beneficiamento de rochas ornamentais. In: **Tecnologia de rochas ornamentais: pesquisa, lavra e beneficiamento**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2014. p.329-398.

Produção de lítio e o desenvolvimento sustentável do Vale do Jequitinhonha

Lithium production and sustainable development of the Jequitinhonha Valley

Layza da Rocha Soares
Bolsista PCI, Economista, D.Sc.

Fabio Giusti Azevedo de Britto
Supervisor, Geógrafo, D. Sc.

Resumo

Este artigo tem como objetivo avaliar os principais desafios para a promoção do desenvolvimento sustentável do Vale do Jequitinhonha através da ampliação da produção de lítio e como a arrecadação da Compensação Financeira pela Exploração Mineral (CFEM) pode contribuir no planejamento e execução de políticas públicas focalizadas. São utilizados indicadores que descrevem as características sócias, econômicas e socioambientais da região, demonstrada a evolução da arrecadação da CFEM nos municípios de Itinga e Araçuaí, bem como os resultados do trabalho de campo realizado em julho de 2024 em 4 municípios (Salinas, Coronel Murta Araçuaí e Itinga). Verifica-se que os desafios para a promoção do desenvolvimento sustentável da região são inúmeros, todavia, a ampliação da produção do lítio se realizada com planejamento, de forma verticalizada, com fiscalização pode apresentar uma grande oportunidade para alterar o perfil socioeconômico histórico da região.

Palavras-chave: Vale do Jequitinhonha; lítio, planejamento, desenvolvimento, CFEM.

Abstract

This article aims to evaluate the main challenges for promoting sustainable development in the Jequitinhonha Valley through the expansion of lithium production, and how the collection of the Financial Compensation for Mineral Exploration (CFEM) can contribute to the planning and implementation of targeted public policies. The study uses indicators that describe the social, economic, and socio-environmental characteristics of the region, showing the evolution of CFEM revenue in the municipalities of Itinga and Araçuaí, as well as the results of fieldwork conducted in July 2024 in four municipalities (Salinas, Coronel Murta, Araçuaí, and Itinga). It is found that the challenges for promoting sustainable development in the region are numerous. However, if the expansion of lithium production is carried out with planning, in a vertically integrated manner, and with proper oversight, it could present a significant opportunity to change the region's historical socio-economic profile.

Keywords: Vale do Jequitinhonha; lithium, planning, development, CFEM.

1. Introdução

Diante da crescente demanda global por minerais estratégicos, dentre estes, o lítio, o Vale do Jequitinhonha ganha mais destaque devido à presença dos principais depósitos de reservas do mineral no Brasil. Considerado um elemento estratégico para a transição energética e desenvolvimento do país, o lítio tem sido cada vez mais utilizado para a fabricação de baterias de veículos elétricos, uso em sistemas de armazenamento de energia renovável, em diferentes eletrônicos e outros, impulso que pode reduzir o consumo de combustíveis fósseis pela indústria automobilística, por exemplo.

Marcado por seu contexto histórico de vulnerabilidade socioeconômica, o Vale do Jequitinhonha enfrenta desafios complexos com altos índices de pobreza, com baixo Índice de Desenvolvimento Humano, alta taxa de mortalidade infantil, infraestrutura precária e pouco acesso da população a serviços essenciais, como abastecimento de água potável, esgotamento sanitário e outros (GIUSTI, SOARES, GREEN, 2024).

A ampliação da produção de lítio na região apresenta grandes possibilidades de desenvolvimento econômico para os municípios envolvidos, especialmente, com a verticalização da cadeia produtiva, no entanto, pode aprofundar alguns problemas sociais e ambientais já existentes.

Nesse sentido, este artigo tem como objetivo avaliar os principais desafios para a promoção do desenvolvimento econômico sustentável do Vale do Jequitinhonha através da expansão da produção de lítio na região, e como a arrecadação da Compensação Financeira pela Exploração Mineral (CFEM) pode contribuir no planejamento e execução de políticas públicas focalizadas.

Considera-se desenvolvimento econômico sustentável quando há crescimento econômico com inclusão social e sustentabilidade ambiental, ou seja, com investimento em tecnologias mais limpas, uso mais eficiente dos recursos naturais, redução do impacto ambiental negativo, entre outros (UNEP, 2008).

2. Objetivos

O objetivo principal deste artigo é avaliar os principais desafios para a promoção do desenvolvimento sustentável do Vale do Jequitinhonha através da ampliação da produção de lítio, considerando, principalmente, os municípios que já estão em fase de extração do mineral e seu entorno. Ou seja, os municípios de Itinga, Araçuaí, Coronel Murta, Rubelita e Salinas. Para atingir esse propósito, pretende-se:

- i) Apresentar um breve panorama socioeconômico da região;
- ii) Demonstrar a evolução da arrecadação da CFEM nesses municípios, bem como o planejamento municipal para utilização deste gasto;
- iii) Identificar os principais desafios e oportunidades para o aumento da produção de lítio na região.

3. Material e Métodos

Para atingir o objetivo proposto serão utilizados indicadores que descrevam as características sócias, econômicas e socioambientais dos municípios do Vale do Jequitinhonha, tais como PIB, PIB per capita, população, acesso da população ao esgotamento sanitário, taxa de mortalidade infantil e outros,

provenientes das Contas Nacionais, do Censo 1991, 2010 e 2022 e IBGE cidades, todos dos Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE).

Também serão utilizadas informações sobre a arrecadação e planejamento do uso da CFEM dos municípios Itinga e Araçuaí em Minas Gerais, com dados da Agência Nacional de Mineração e das Leis Orçamentárias Anuais.

Serão consideradas as informações, entrevistas, relatos do trabalho de campo realizado no mês de julho de 2024 pela equipe do Núcleo de Estudos em territórios (NETMIN) da Coordenação de Processamento e Tecnologias Minerais. Foram percorridos 4 municípios (Salinas, Coronel Murta Araçuaí e Itinga), entre os quais, foram visitadas quatro comunidades quilombolas afetadas pela mudança na dinâmica com a expansão da produção de lítio, o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Norte de Minas Gerais – IFNMG Campus Araçuaí, uma liderança indígena da região, a Mineradora CBL e registradas diferentes conversas com moradores locais.

4. Resultados e Discussão

Composto por 55 municípios, o Vale do Jequitinhonha possui características singulares, com rica e ampla diversidade cultural, com formações naturais e paisagens peculiares, com biodiversidade abundante que inclui desde florestas, cerrado até caatinga. Dispõe de áreas com muitas nascentes de rios e corpos d'águas de extrema relevância para toda a região, bem como para o Estado de Minas Gerais. Como por exemplo, o Rio Jequitinhonha que é fonte de água para o abastecimento humano em várias cidades, assim como para a agricultura, a pecuária e outros. Por outro lado, parte desse território sofre com baixa escassez hídrica, secas frequentes, índice pluviométrico reduzido e devido ao aprofundamento dessas condições, mais municípios do Vale foram inseridos no semiárido brasileiro (SUDENE, 2021).

Desde a década de 90, verifica-se uma redução das taxas de fecundidade da população e uma expressiva migração dos jovens para áreas urbanas com maiores ofertas de trabalho (MATOS, 2000; MENDONÇA et al., 2008). Ao considerar os municípios inseridos no Projeto de Lei nº1.992/2020, em 1991 a população era de 463959, passou para 423145 em 2010 e reduziu ainda mais para 416.585 em 2022 (IBGE, 2024).

Esse Projeto de Lei que tramita na Assembleia Legislativa de Minas Gerais, objetiva a criação do Polo Minerário e Industrial nos Vales do Jequitinhonha e Mucuri em torno da exploração de lítio na região, e considera os seguintes municípios com expressivo potencial de exploração: Araçuaí, Capelinha, Coronel Murta, Itaobim, Itinga, Malacacheta, Medina, Minas Novas, Pedra Azul, Rubelita, Salinas, Virgem da Lapa, Teófilo Otoni e Turmalina.

Em 2024, foram cedidas 221 autorizações de pesquisa para exploração do lítio nesses municípios, com destaque para as cidades de Araçuaí (37) e Itinga (31), onde envolveu mais de 36 empresas em cada uma delas (ANM, 2024).

Ao verificar os valores da produção de bens e serviços da região, constata-se que é economicamente pouco diversificada. O PIB *per capita* desses municípios são predominantemente baixos, quando comparados ao do estado de Minas Gerais e da média do Brasil. Cujos PIB *per capita*s são, respectivamente, R\$41.752 e R\$42.247.

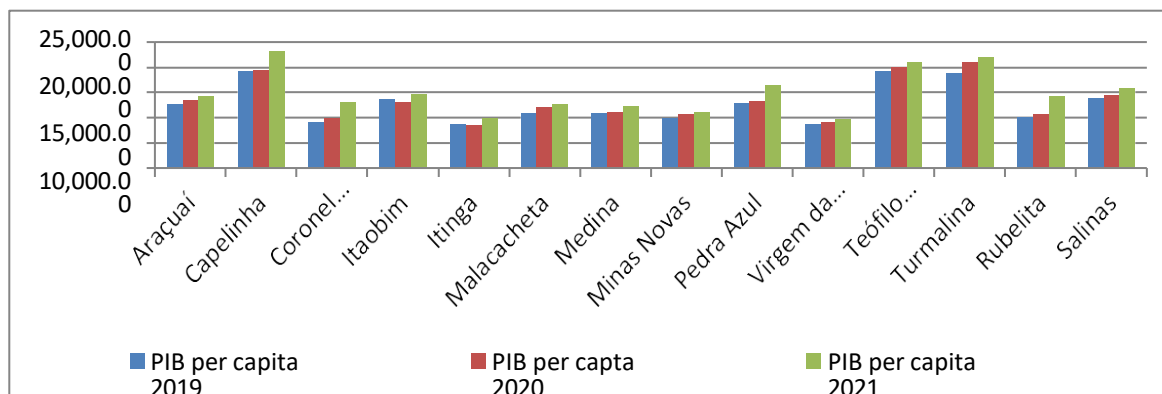


Figura 1. PIB per capita em R\$ de 2019 a 2021 (IBGE, 2021).

Ocorre inclusive em Teófilo Otoni, que representa um centro regional com a economia mais estruturada. A falta de diversidade econômica é nítida quando se analisa a composição dos PIBs municipais, nos quais a participação da indústria não ultrapassa 15% em média. Esta característica contribui substancialmente com a baixa geração de empregos e, conseqüentemente, de consumo, uma vez que a indústria é o setor que proporciona maior efeito multiplicador de renda em uma economia.

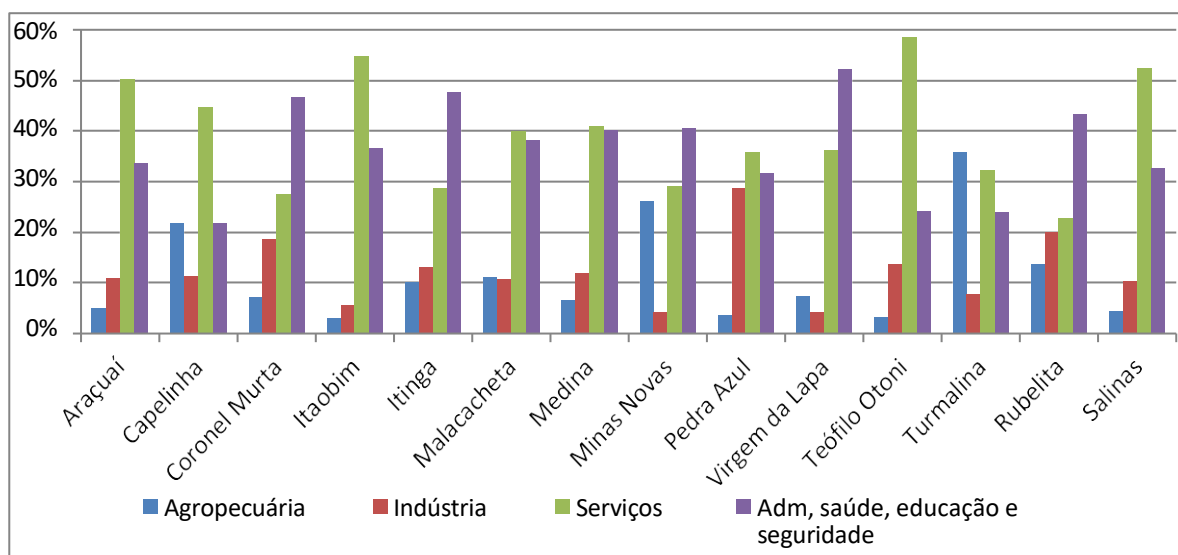


Figura 2. Composição do PIB municipal em % (IBGE 2021).

O salário médio mensal dos trabalhadores formais desses municípios também está abaixo da média do Estado (1,9 salário mínimo) e do Brasil (4,3 salários mínimos). Em 2021, Araçuaí e Capelinha apresentaram 1,7 salários mínimos; Virgem da Lapa foi de 1,2, Salinas Rubelita, Itaobim, Minas Novas com 1,5 (IBGE, 2024).

Algumas condições socioambientais desses municípios são muito preocupantes, como o atendimento da população por esgotamento sanitário. Os dados censitários de 2010 e 2020 demonstram que em parte dos municípios houve um avanço limitado da expansão desses serviços, e em quatro municípios, mesmo com a redução populacional, não ocorreu uma melhoria do acesso populacional (Figura 3). E este indicador pode estar relacionado às outras más condições socioambientais da população, como a taxa de mortalidade infantil.

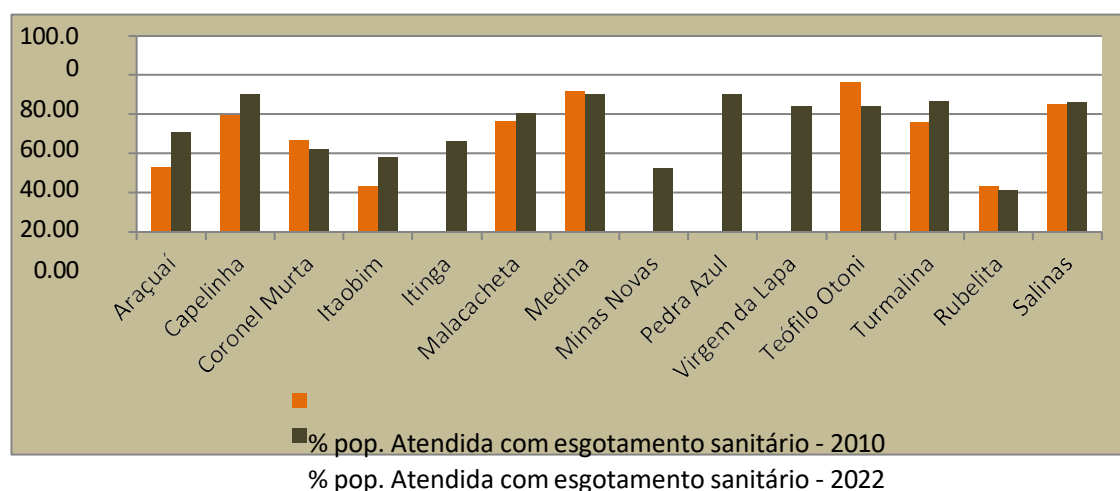


Figura 3. Percentual da população com acesso ao esgotamento sanitário (CENSO 2010 e 2022, IBGE).

O número de óbitos por mil nascidos vivos em 2022 em seis municípios da região foi superior à média do Estado (11,37), que já é elevada, e do país (13,2). Rubelita, por exemplo, tem uma taxa de mortalidade infantil de 22,22 e Teófilo Otoni de 17,16. Não foram encontrados dados para os municípios de Virgem da Lapa e Coronel Murta.

Esses indicadores esboçam a necessidade de investimento em serviços básicos para a promoção do bem-estar e, assim, para o desenvolvimento desses municípios. E este investimento dificilmente ocorrerá sem um planejamento público e a realização de políticas públicas adequadas. Que podem ser realizados através do uso mais eficaz da CFEM, a qual deve contribuir para minimizar os impactos da instabilidade da renda mineral, promover a diversidade econômica e produtiva, e garantir a sustentabilidade econômica dos municípios produtores durante e após a exploração (Lei nº 13.540 de 2017).

Ainda que a região, de modo geral, esteja em fase inicial de produção, é possível observar um rápido crescimento da arrecadação da CFEM nos dois municípios em que há exploração, Itinga e Araçuaí. Especialmente, após o decreto nº11.120 de 5 de julho de 2022 que passa a permitir operações de comércio exterior de minerais e minérios de lítio e de seus derivados, ampliou-se assim as possibilidades de atuação de multinacionais na região para exportar diretamente o recurso mineral.

A figura 4 mostra que tanto o município de Itinga quanto de Araçuaí aumentou a arrecadação de CFEM em 2023. O primeiro teve um incremento de R\$6,7 milhões em 2022 para R\$14,7 milhões em 2023, valor que equivale a 10% do PIB do município de 2021. Já Araçuaí, passou de R\$33 mil em 2021 para R\$6,7 milhões em 2023 de recolhimento da CFEM.

Apenas na cidade Araçuaí, o valor da CFEM significou em uma ampliação expressiva nas receitas municipais, que passou de 0,22% em 2017 para 24,21% em 2023. A tabela 1 esboça a previsão de gastos com dados da Lei Orçamentária Anual de 2023. Averigua-se que no planejamento mais de 50% dos recursos da CFEM estão direcionados à área de Educação e Saúde.

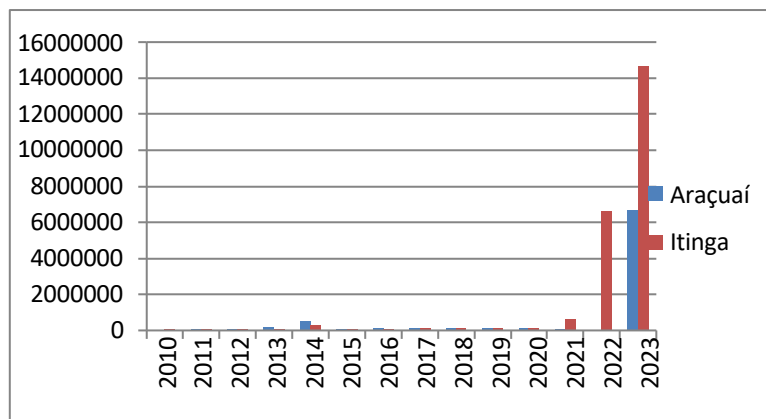


Figura 4: Arrecadação da CFEM nos municípios de Araçuaí e Itinga de 2010 a 2023 (ANM, 2024).

Áreas	Araçuaí	Itinga
Educação	24,35	28,79
Saúde	33,97	24,33
Saneamento	0,09	0,65
Agricultura	6,03	2,34
Comércio e Serviços	0,09	0,07
Turismo		
Indústria		
Gestão Ambiental	0,6	1,17

Tabela 1. Previsão de gasto da CFEM no orçamento municipal em 2023 (LOA de Araçuaí e Itinga).

Entre os diferentes e inúmeros relatos apresentados durante o trabalho de campo, uma fala frequente dos moradores correspondia ao aumento de doenças respiratórias causadas pela ampliação da mineração, bem como do aumento das filas nas unidades de saúde e falta de atendimento médico nesses municípios. Esta preocupação, pelo menos em termos de planejamento, aparece na previsão de gastos da CFEM em Araçuaí e Itinga. Todavia, o investimento em diversificação econômica (indústria), infraestrutura pública (que é precário na região) não aparecem entre as prioridades.

Além disso, os moradores da região relataram a crescente especulação imobiliária, com a expectativa de ampliação da produção de lítio e a chegada de trabalhadores especializados, o que implicou em aumentos exorbitantes do preço dos imóveis e um movimento migratório de parte da população para áreas mais distantes e/ou rurais a fim de alugarem ou venderem suas casas no município de Araçuaí. Apenas a expectativa de exploração do lítio em Salinas e Coronel Murta já causaram esses impactos.

5. Conclusão

Neste artigo, verificou-se que a ampliação da produção de lítio no Vale do Jequitinhonha pode apresentar uma janela de oportunidade para o desenvolvimento econômico local e regional, se esta ocorrer com maior geração de empregos de qualidade e formais, com aumento da produtividade no uso do recurso mineral, ou seja, com maior geração de valor agregado. Além disso, é fundamental que a população tenha acesso aos serviços básicos para promoção do bem-estar social, tal como saneamento básico, água potável, educação, habitação, saúde e outros. Neste sentido, o uso eficaz da CFEM se faz necessário, seja para provisão desses serviços básicos, seja para a fiscalização do modo de exploração do lítio, o qual deve gerar menos resíduos possíveis, apresentar uso adequado e inovador de água, para que não ocorra um aprofundamento dos problemas já existentes (como por exemplo, de distribuição hídrica) e um aumento da pressão sobre os serviços e infraestruturas públicas já fragilizadas. Os desafios são inúmeros para o desenvolvimento sustentável da região, todavia, esta pode ser uma oportunidade de mudar o perfil histórico, na medida em que sejam respeitadas e consideradas as diferentes características locais, tal como a ampla diversidade cultural, o fato de ter uma população predominantemente rural, entre outros.

5. Agradecimentos

Agradeço ao Ministério de Ciência Tecnologia e Inovação, ao CETEM e ao grupo do NetMin pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa..

6. Referências Bibliográficas

GIUSTI, F. B.; SOARES, LAYZA ROCHA ; GREEN, M. P. L. Demanda global pelo lítio, transição energética e vale do jequitinhonha. BRASIL MINERAL (SÃO PAULO), v. 1, p. 54-67, 2024.

MENDONÇA, K. F. C., RIBEIRO, A. E. M., GALIZONI, F. M. Sucessão na agricultura familiar: estudo de caso sobre o destino dos jovens do alto Jequitinhonha, MG. Trabalho apresentado no XVI Encontro Nacional de Estudos Populacionais, Caxambu- MG, 2008.

MATOS, R.. Populações do vale do Jequitinhonha e movimentos migratórios. Anais do X Seminário sobre a Economia Mineira, Diamantina – MG, 2000.

SUDENE, 2021. Delimitação do Semiárido – 2021. Superintendência do Desenvolvimento do Nordeste, SUDENE. Brasília: 2021.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME (UNEP). “Global Green New Deal” – Environmentally-Focused Investment Historic Opportunity for 21st Century Prosperity and Job Generation. UNEP Launches Green Economy Initiative to Get The Global Markets Back to Work. Press Releases, London/ Nairobi: UNEP, 10.2008, p.1.

Estudo da interação de cátions com a MOF UiO-66 por modelagem molecular para aplicação em membranas seletivas para lítio

Study of cation interaction with MOF UiO-66 through molecular modeling for application in lithium-selective membranes

Letícia Maia Prates

Bolsista PCI, Química, D.Sc.

Julio Cesar Guedes Correia

Supervisor, Químico Industrial, D. Sc.

Resumo

O estudo explora a interação de cátions mono- (Li^+ , Na^+ e K^+) e divalentes (Mg^{2+} e Ca^{2+}) com a UiO-66, um tipo de MOF (Metal-Organic Framework), por modelagem molecular. A investigação visa compreender como a UiO-66 auxilia na separação seletiva de íons por membrana, com o enfoque na extração do lítio, um recurso crucial devido à sua ampla aplicação industrial e crescente demanda global. Simulações computacionais em nível quântico e clássico foram realizadas para avaliar o comportamento destes cátions em ambiente aquoso. Os resultados apontam que o menor diâmetro de hidratação dos cátions monovalentes favorece sua seletividade, em relação aos divalentes, e sugerem que ocorre uma redução da camada de solvatação dos cátions durante a permeação, permitindo sua acomodação nos poros da MOF. O centro metálico da UiO-66, nas proximidades dos átomos de oxigênio, favorece a interação com os cátions. Embora a UiO-66 mostre-se mais seletiva para cátions monovalentes devido a fatores geométricos, energéticos e eletrônicos, a seletividade entre Li^+ , Na^+ e K^+ é limitada, o que tornam necessárias modificações na estrutura de MOFs para aumentar a seletividade na extração do Li.

Palavras-chave: Lítio, Metal-Organic Frameworks (MOF), Modelagem Molecular, Extração Seletiva, Membrana.

Abstract

The study explores the interaction of mono- (Li^+ , Na^+ , and K^+) and divalent (Mg^{2+} and Ca^{2+}) cations with UiO-66, a type of MOF (Metal-Organic Framework), through molecular modeling. The investigation aims to understand how UiO-66 aids in selective ion separation via membranes, focusing on Li extraction, a crucial resource due to its extensive industrial applications and growing global demand. Quantum and classical computational simulations were conducted to evaluate the behavior of these cations in an aqueous environment. The results indicate that the smaller hydration diameter of monovalent cations favors their selectivity over divalent cations and suggest that a reduction in the solvation layer of the cations occurs during permeation, allowing their fit within the pores of MOF. The metallic center of UiO-66, near O atoms, promotes interaction with the cations. Although UiO-66 shows greater selectivity for monovalent cations due to geometric, energetic, and electronic factors, selectivity among Li^+ , Na^+ , and K^+ remains limited, necessitating structural modifications of MOFs to enhance selectivity in Li extraction.

Keywords: Lithium, Metal-Organic Frameworks (MOF), Molecular Modeling, Selective Extraction, Membrane.

1. Introdução

O lítio (Li) vem se tornando um elemento cada vez mais essencial na sociedade atual devido ao seu emprego na produção de materiais de armazenamento de energia, como as baterias recarregáveis de íon-Li, combustíveis para fusão nuclear, ligas aeroespaciais, vidros, cerâmicas, fármacos, graxas lubrificantes, materiais de absorção de CO₂, e na catálise. Por este motivo, o consumo global de lítio aumentou em cerca de seis vezes, de 30.000 para 180.000 toneladas, durante o período de 2013 a 2023 (USGS, 2023; XIAO et al., 2022).

O Li é encontrado na natureza na forma de íons na água do mar, em lagos salinos e aquíferos (~64%), na água produzida durante a extração de petróleo e gás e em depósitos minerais (~36%). Dentre os principais minerais que contêm Li está o espodumênio (LiAlSi₂O₆, 4-7% de Li). Em 2023, a produção anual estimada de lítio por mineração era liderada pela Argentina, com 86.000 toneladas, enquanto o Brasil ocupava a quinta posição, com 4.900 toneladas. Com relação às reservas de lítio, neste mesmo ano o Chile ocupava a primeira posição, com cerca de 9.300.000 toneladas, e o Brasil a sétima, com 390.000 toneladas (KAYA, 2022; USGS, 2023).

Os processos atuais de extração e purificação de Li em salmouras ou por mineração apresentam alta demanda energética, custos elevados, consomem grandes volumes de reagentes e de água doce, geram resíduos sólidos e exaurem aquíferos salinos. Além disso, com base nas reservas conhecidas de Li e nas projeções de demanda, estima-se que ocorra escassez desse metal ainda no final do século XXI. A continuidade do uso do Li dependerá, portanto, de esforços em desenvolvimento de métodos mais eficientes e sustentáveis de extração e reciclagem. Tecnologias de separação por membranas íon-seletivas destacam-se para este objetivo. Em salmouras ricas em Li, membranas sintéticas podem ser projetadas para permitir a permeação de Li⁺ e o bloqueio de outros íons presentes no meio, substituindo a etapa de evaporação e evitando assim a depleção do aquífero. Na mineração, podem ser empregadas na etapa de extração ácida, reduzindo assim a quantidade de reagentes ácidos e básicos, para dissolução e precipitação, e de água para purificação. Entretanto, um dos desafios é a presença de outros cátions monovalentes e de raio iônico similar no meio, como Na⁺ e K⁺, e alta concentração de cátions Mg²⁺. Portanto, para alcançar a seletividade de íons de uma única espécie, o ideal é que se obtenha membranas com tamanho de poro da ordem do diâmetro do cátion alvo (HOU et al., 2021; XIAO et al., 2022).

As MOFs (Metal-Organic Frameworks) constituem uma classe de materiais porosos formados a partir da interação de íons ou aglomerados metálicos com ligantes orgânicos. Estes materiais apresentam, em geral, alta cristalinidade, microporosidade permanente, elevada área superficial, baixa densidade, boa estabilidade térmica e química e possibilidade de funcionalização. Para serem empregadas em membranas para seleção de íons metálicos, as MOFs devem ter tamanho de poro subnanométrico e alta estabilidade em meio aquoso, especialmente salino. A sua geometria e a densidade de carga também influenciam na interação hospedeiro-hóspede entre MOFs e íons e, conseqüentemente, na seletividade. Tais propriedades podem ser controladas pela introdução de grupos funcionais aos ligantes ou nas cavidades da rede (HOU et al., 2021).

Dentre as mais de sessenta mil estruturas de MOFs reportadas na literatura, a UiO-66 (CAVKA et al., 2008) destaca-se para a fabricação de membranas íon-seletivas devido à sua alta capacidade de modificação, estabilidade em água e métodos de síntese comercialmente viáveis (LIU et al., 2015). A estrutura da UiO-66 é formada por unidades de $Zr_6O_4(OH)_4$, que é o aglomerado metálico, ligadas por 12 ligantes $C_6H_4(COOH)_2$ (ácido 1,4-benzodicarboxílico) (Figura 1a,b). Ao longo da rede tridimensional a UiO-66 apresenta poros de diferentes dimensões, os quais incluem uma janela triangular (t) de diâmetro ($D_{t(exp)}$) em torno de 6 Å, poros tetraédricos (td) ($D_{td(exp)} \sim 8$ Å) e octaédricos (o) ($D_{o(exp)} \sim 11$ Å) (Figura 1c,d,e) (XIAO et al., 2022).

Zhang *et al.* (2018) verificaram que uma membrana de UiO-66 suportada em tereftalato de polietileno apresentava baixa seletividade para cátions monovalentes, sendo a razão em média igual a $1,24 \pm 0,22$ para (Li^+/Na^+) , $1,58 \pm 0,15$ (Li^+/K^+) e $1,29 \pm 0,12$ (Na^+/K^+) . XIAO *et al.*, 2022 desenvolveram uma membrana de dupla camada com UiO-66 que contém grupos $-(COOH)_2$ e $-NH_2$ em seus ligantes e alcançaram ordens de seletividade $K^+ > Na^+ > Li^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+}$. LIU *et al.* (2015) empregaram uma membrana de UiO-66 com fibra de alumina porosa para dessalinização de água. A membrana foi testada em sistemas aquosos contendo NaCl, KCl, $MgCl_2$ e $CaCl_2$ e o percentual (%r) de rejeição dos cátions aumentou conforme aumentava o diâmetro do cátion hidratado. Como resultado eles obtiveram %r moderados para Na^+ (47,0%) e K^+ (45,7%) e altos para Mg^{2+} (98,0%) e Ca^{2+} (86,3%).

Técnicas de modelagem molecular baseadas na mecânica quântica e na mecânica clássica e estatística vem se destacando no desenvolvimento de MOFs, desde o início dos anos 2000, contribuindo para a predição de propriedades, para a compreensão de interações intra- e intermoleculares e de processos de adsorção e para o design e síntese de novos materiais, possibilitando a eliminação de etapas de bancada (FORMALIK et al., 2023).

2. Objetivos

Obter parâmetros geométricos, energéticos e eletrônicos, por modelagem molecular, que permitam a melhor compreensão dos mecanismos envolvidos no processo de separação pela MOF UiO-66 dos principais íons mono- (Na^+ e K^+) e divalentes (Mg^{2+} e Ca^{2+}) que competem com o Li^+ durante a extração.

3. Métodos Computacionais

A estrutura para representar a MOF UiO-66 foi construída a partir da sua célula unitária, obtida na Cambridge Structural Database (CAVKA et al., 2010). A célula unitária foi multiplicada e clivada para a obtenção de estruturas representativas de fragmentos da MOF, conforme mostra a Figura 1. O modelo triangular (Figura 1c) foi escolhido para a condução das simulações por aliar um custo computacional viável e representatividade da estrutura. Os pontos de clivagem deste modelo foram os grupos $-COO$ dos ligantes e átomos de hidrogênio foram adicionados ao carbono destes grupos para completar a valência.

Sistemas foram construídos adicionando 100 moléculas de água (w) ao modelo triangular da MOF (MOF@w) e também aos cátions (M) Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺ isolados (M@w) para representar ambientes de microsolvatação. Todos estes sistemas foram submetidos a cálculos de otimização de geometria, porém no sistema MOF@w a MOF foi mantida fixa, relaxando apenas as moléculas de água. Para simular a interação dos cátions e da MOF na presença do solvente, parte das moléculas de água mais externas de ambos os modelos MOF@w e M@w foram removidas. Um novo sistema foi montado (M-MOF@w) contendo 100 moléculas de água, sendo 35 ao redor do cátion e 65 ao redor da MOF. Este sistema foi otimizado, fixando a MOF. À estrutura final foi feita uma dinâmica molecular de curta duração (1 ns, GFN-FF) para observar a evolução do sistema ao longo do tempo e verificar possíveis sítios de interação dos cátions com a MOF. Ao final desta etapa, algumas estruturas dos sistemas M-MOF@w foram selecionadas e otimizadas, mantendo a MOF fixa. A partir destas geometrias finais foi calculada a energia de interação M-MOF e M-w ($E_{int(M-MOF)}$ e $E_{int(M-w)}$, Equações 1 e 2).

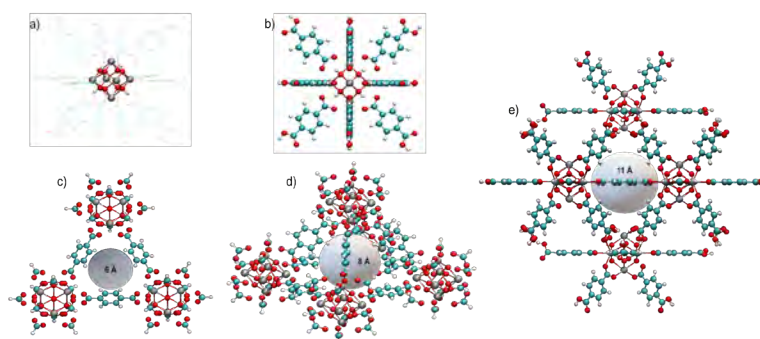


Figura 1. Estrutura mínima representativa da MOF UiO-66: (a) Centro metálico Zr₆O₄(OH)₄ e (b) estrutura completa; Diâmetros de poro na MOF UiO-66: (c) Janela triangular, (d) poro tetraédrico e (e) poro octaédrico.

Legenda: Identificação das cores dos átomos: Zr – cinza, O – vermelho, C – azul claro, H – branco.

$$E_{int(M-MOF)} = E_{(M-MOF@w)} - (E_{(M)} + E_{(MOF@w)}) \quad (1)$$

$$E_{int(M-w)} = E_{(M@w)} - (E_{(M)} + E_{(w)}) \quad (2)$$

As etapas de otimização de geometria foram realizadas com o *software* xTB (Extended Tight Binding), que emprega o método mecânico-quântico de mesmo nome, utilizando o Hamiltoniano GFN2-xTB (BANNWARTH; EHLERT; GRIMME, 2019). As moléculas de água foram adicionadas ao sistema MOF@w com o *software* Packmol (MARTÍNEZ et al., 2009) e aos sistemas M@w com o CREST (PRACHT; BOHLE; GRIMME, 2020). Neste último foi empregado o método GFN2-xTB e o modelo de solvatação implícito ALPB. O cálculo das E_{int} foi realizado utilizando a metodologia ONIOM DFT/ GFN2-xTB. Na etapa DFT foi empregado o funcional compósito B97-3c e o método de solvatação implícita SMD, com o *software* Orca 6 (NEESE et al., 2020). Para visualização e montagem dos sistemas foram utilizados os softwares Avogadro (HANWELL et al., 2012), VMD (HUMPHREY; DALKE; SCHULTEN, 1996) e Mercury (MACRAE et al., 2020). Cálculos da superfície de potencial eletrostático, com o *software* Multiwfn (LU; CHEN, 2012), e de carga no modelo CHELPG, com o Orca 6, foram realizados para o modelo triangular da UiO-66 (funcional B3LYP e conjunto base def2-SVP / def2/J).

4. Resultados e Discussão

Para identificar as regiões de maior densidade de carga no modelo triangular da UiO-66, foi calculado o mapa de potencial eletrostático (MEP) nesta estrutura (Figura 2a,b,c). As regiões mais positivas concentram-se nos átomos de zircônio. As cargas médias (q_m) sobre os átomos do sistema são mostradas na Figura 2d. As regiões mais negativas estão centradas nos átomos de oxigênio, sendo aqueles do grupo hidróxido (-OH) os mais negativos. Os átomos de carbono do anel aromático (ar) apresentam menor densidade de carga quando comparados com os do grupo carboxilato (-COO). Dentre os átomos de hidrogênio, aqueles do grupo -OH apresentam maior carga positiva.

A Figura 3a mostra o modelo triangular da MOF solvatada com 100 moléculas de água. Dentro do diâmetro experimental desta janela triangular ($D_{p(t)} = 6 \text{ \AA}$) (Figura 1c) um total de 3 moléculas de água se acomodaram, conforme mostra o gráfico na Figura 4a.

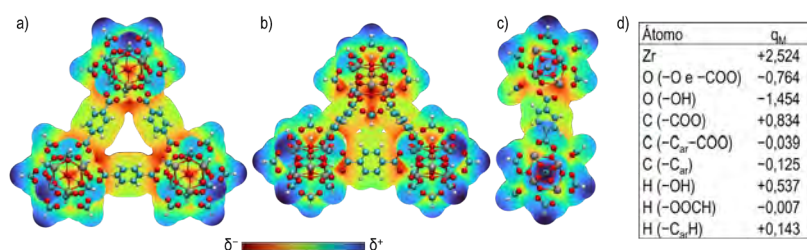


Figura 2. Vistas (a) superior e (b, c) laterais do mapa de potencial eletrostático para o modelo triangular da MOF UiO-66 e (d) carga média (q_m , em e) dos átomos na estrutura.

Legenda: As regiões com maior densidade de carga são representadas pelas cores azul (positiva) e vermelha (negativa), enquanto a cor verde indica densidade de carga intermediária.

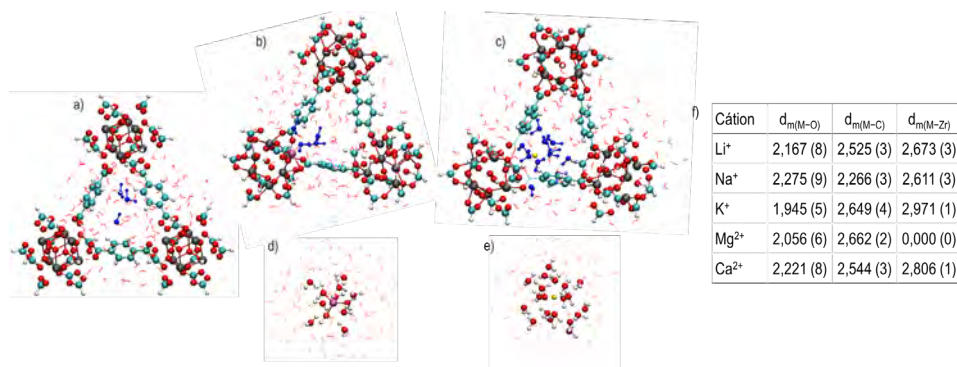


Figura 3. Representação dos sistemas: (a) MOF@w, (b, c) M-MOF@w e (d, e) M@w; (f) Distâncias médias de ligação (d_m) entre o cátion (M) e os átomos de O, C e Zr no sítio de interação.

Legenda: A representação das moléculas de água foi modificada para "linha" e em (a, b, c) as moléculas de água dentro do poro da MOF e mais próximas do cátion foram coloridas em azul escuro para destacar. Identificação das cores dos átomos: Li – rosa e Mg – amarelo. Em (f) o número entre parênteses informa a quantidade de átomos ao qual o cátion está ligado.

A análise dos sistemas M-MOF@w indica que um dos possíveis sítios de interação para os cátions mono- e divalentes é o centro metálico da UiO-66. Nas estruturas selecionadas pós-dinâmica molecular e otimização de geometria, o cátion se posiciona próximo aos átomos de O, C e Zr do centro $Zr_6O_4(OH)_4$. A Figura 3f mostra as

distâncias médias de ligação (d_m) entre o cátion e os átomos do sítio de interação, sendo 3,000 Å o limite para que esta seja considerada. Em todos os sistemas, o cátion apresenta uma quantidade maior de átomos de O ao redor, sendo parte da água e parte dos grupos óxido (-O) e -OH do centro metálico e ainda do -COO do ligante ($C_6H_4(COO)_2$). Estas são as regiões mais negativas desta estrutura, conforme mostrado na Figura 2, o que provavelmente favorece uma interação com o cátion de natureza iônica atrativa. As estruturas para os sistemas Li^+ -MOF@w e Mg^{2+} -MOF@w são mostradas na Figura 3(b,c) para ilustrar estas interações.

É interessante observar que os valores de diâmetro experimental de hidratação ($D_{w(exp)}$) utilizados como referência (NIGHTINGALE, 1959) para os cátions monovalentes são mais próximos do diâmetro da janela triangular ($D_{p(t)}$) do que os dos cátions divalentes. Para o K^+ , especialmente, $D_{w(exp)}$ é apenas 0,5 Å maior que $D_{p(t)}$, o que é um indicativo de que a estrutura da UiO-66 pode ser naturalmente mais seletiva para os cátions monovalentes quando considerado apenas o fator estérico. Tal observação está em acordo com LIU et al. (2015), os quais verificam que uma membrana de UiO-66 retém mais cátions divalentes do que monovalentes. Entretanto, como os $D_{w(exp)}$ do Li^+ , Na^+ e K^+ são mais próximos entre si, isto contribui para uma baixa seletividade entre eles, conforme visto por Zhang et al. (2018).

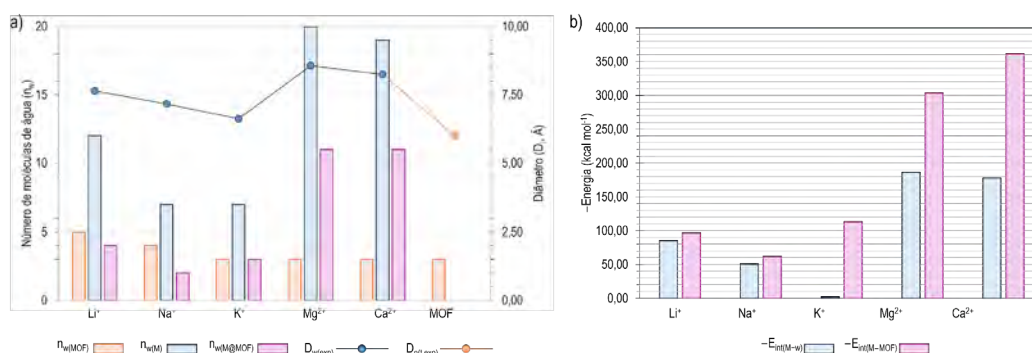


Figura 4 (a) Moléculas de água dentro do poro da MOF na ausência e na presença dos cátions ($n_{w(MOF)}$), no diâmetro de hidratação ($D_{w(exp)}$) do cátion ($n_{w(M)}$) e no entorno do cátion na presença da MOF ($n_{w(M@MOF)}$) e valores de $D_{w(exp)}$ e $D_{p(t,exp)}$. (b) Energia de interação cátion-água ($E_{int(M-w)}$) e cátion-MOF ($E_{int(M-MOF)}$).

Dentro do $D_{w(exp)}$, um total de 4 (Li^+), 2 (Na^+), 3 (K^+) e 11 (Mg^{2+} e Ca^{2+}) moléculas de água se posicionam ao redor do cátion metálico na presença da MOF (Figura 4a). Em comparação com o observado na ausência da MOF, é verificado que dentro destes mesmos $D_{w(exp)}$ uma quantidade maior de moléculas de água se orienta ao redor dos cátions, sendo 12 (Li^+), 7 (Na^+ e K^+), 20 (Mg^{2+}) e 19 (Ca^{2+}). Este resultado pode indicar que o mecanismo de permeação do cátion por uma membrana composta pela UiO-66 envolve o afastamento de moléculas de água ao seu redor, diminuindo a sua camada de solvatação para que ele possa ser comportado dentro do poro. A presença do cátion pouco altera a quantidade de moléculas de água dentro da janela triangular da MOF, a se mantém entre 3 e 5 moléculas, com parte destas compondo também o diâmetro de hidratação do cátion.

A Figura 4(b) mostra os valores de energia de interação dos cátions metálicos com as moléculas de água ao redor ($E_{int(M-w)}$) e com a MOF na presença de água ($E_{int(M-MOF)}$). Os resultados apontam que a interação com a água é mais forte para os cátions de metais alcalinos terrosos (MAT) do que os metais alcalinos (MA) e dentro

do mesmo grupo o valor diminui à medida que o número atômico aumenta. A ordem apontada pelos valores de $E_{\text{int}(M-w)}$ calculados está em acordo com os valores experimentais de entalpia de hidratação (SMITH, 1977), o que fornece uma maior confiabilidade nos métodos de simulação adotados. A $E_{\text{int}(M-MOF)}$ apresenta valores maiores do que $E_{\text{int}(M-w)}$ para todos os cátions, sendo este aumento na energia mais pronunciado para K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} . A interação dos MA com a MOF é mais fraca do que dos MAT.

É possível observar que a ordem de $E_{\text{int}(M-MOF)}$ se correlaciona com os valores de d_m . Os cátions que apresentam as maiores $E_{\text{int}(M-MOF)}$ (Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+) também estão mais afastados dos átomos de Zr e C. Uma vez que estes estão mais positivamente carregados, a proximidade com estes pode enfraquecer a interação com a MOF, devido a repulsão causada com a carga do cátion, como é visto para o Na^+ e o Li^+ . A maior proximidade dos átomos de O, principalmente do K^+ e do Mg^{2+} , ao contrário, ajuda a fortalecer a interação. Tais resultados sugerem que o fator energético favorece a maior seletividade da UiO-66 aos cátions monovalentes frente aos divalentes, devido a $E_{\text{int}(M-MOF)}$ ser mais fraca, o que facilitaria a permeação destes cátions em uma membrana.

5. Conclusão

A seletividade dos cátions monovalentes (Li^+ , Na^+ e K^+) na MOF UiO-66 é favorecida, frente aos divalentes (Mg^{2+} e Ca^{2+}), por fatores geométricos, energéticos e eletrônicos. Entretanto, entre os monovalentes, estes parâmetros apresentam valores mais próximos entre si, o que torna a seletividade baixa. A compreensão destas relações é importante para direcionar o estudo para a modificação estrutural da UiO-66 ou ainda de outros tipos de MOFs, de forma a melhorar a seletividade para a extração do Li.

6. Agradecimentos

Ao MCTI e ao CNPQ pela bolsa de pesquisa concedida (processo n° 302165/2024-0), aos colegas do LABMOL pelo apoio e ao CETEM pela infraestrutura.

7. Referências Bibliográficas

BANNWARTH, C.; EHLERT, S.; GRIMME, S. GFN2-xTB - An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions. *J. Chem. Theory Comput.*, v. 15, n. 3, p. 1652–1671, 2019.

CAVKA, J. H. et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 130, n. 42, p. 13850–13851, 2008.

CAVKA, J. H. et al. **CCDC 733458: experimental crystal structure determination**. 2010. Disponível em: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/search?id=doi:10.5517/ccsm6yj&sid=DataCite>. Acesso em: 23 jul. 2024.

FORMALIK, F. et al. Exploring the Structural, Dynamic, and Functional Properties of Metal-Organic Frameworks through Molecular Modeling. *Adv. Funct. Mater.*, v. 2308130, p. 1–25, 2023.

HANWELL, M. D. et al. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *J. Cheminform.*, v. 4, n. 1, p. 17, dez. 2012.

HOU, J. et al. Lithium Extraction by Emerging Metal–Organic Framework-Based Membranes. *Adv. Funct. Mater.*, v. 31, n. 46, p. 1–14, 2021.

- HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. VMD -- Visual Molecular Dynamics. **J. Mol. Graph.**, v. 14, p. 33–38, 1996. KAYA, M. State-of-the-art lithium-ion battery recycling technologies. **Circ. Econ.**, v. 1, n. 2, p. 100015, 2022.
- LIU, X. et al. Highly Water-Stable Zirconium Metal-Organic Framework UiO-66 Membranes Supported on Alumina Hollow Fibers for Desalination. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 137, n. 22, p. 6999–7002, 2015.
- LU, T.; CHEN, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. **J. Comput. Chem.**, v. 33, n. 5, p. 580–592, 2012.
- MACRAE, C. F. et al. Mercury 4.0: From visualization to analysis, design and prediction. **J. Appl. Crystallogr.**, v. 53, p. 226–235, 2020. MARTÍNEZ, L. et al. Packmol: A Package for Building Initial Configurations for Molecular Dynamics Simulations. **J. Comput. Chem.**, v. 30, n. 13, p. 2157–2164, 2009.
- NEESE, F. et al. The ORCA quantum chemistry program package. **J. Chem. Phys.**, v. 152, n. 22, 2020.
- NIGHTINGALE, E. R. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. **J. Phys. Chem.**, v. 63, n. 9, p. 1381–1387, 1959.
- PRACHT, P.; BOHLE, F.; GRIMME, S. Automated exploration of the low-energy chemical space with fast quantum chemical methods. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 22, n. 14, p. 7169–7192, 2020.
- SMITH, D. W. Ionic Hydration Enthalpies. **J. Chem. Educ.**, v. 54, n. 9, p. 540–542, 1977.
- USGS**. Mineral Commodity Summaries 2023. Reston, VA: U.S. Geological Survey, 2023. 210 p. Disponível em: <https://doi.org/10.3133/mcs2023>. Acesso em: 30 out. 2024.
- XIAO, H. et al. A Lithium ion selective membrane synthesized from a double layered Zr-based metal-organic framework (MO-on-MOF) thin films. v. 532, p. 0–24, 2022.
- ZHANG, H. et al. Ultrafast selective transport of alkali metal ions in metal organic frameworks with subnanometer pores. **Sci. Adv.**, v. 4, n. 2, 2018.

Determinação de FeO e Fe₂O₃^{total} em amostras de minério de ferro por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda

Determination of FeO and total Fe₂O₃ in iron ore samples by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry

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

Arnaldo Alcover Neto
Supervisor, Químico, D.Sc.

Resumo

Esse trabalho buscou avaliar as melhores condições para a obtenção de dados para determinação do teor de Fe (II) em amostras de minério de ferro por espectrometria de fluorescência de raios-X (WDXRF). A finalidade foi medir as intensidades de emissão do pico FeK β _{1,3} e do pico satélite FeSK β ₅ e relacionar a razão I FeSK β ₅/I FeK β _{1,3} com a razão dos teores de FeO e Fe₂O₃ total ([FeO]/[Fe₂O₃^{total}]). Para estudar as melhores condições de análise, foi montada uma matriz do planejamento multivariado tipo Doehlert para estudar os dois fatores mais relevantes (tamanho do passo e tempo). Foram realizados 7 experimentos em triplicata e com os resultados obtidos foi montado o modelo. Para a validação do modelo foi feita uma curva de calibração com 20 padrões com diferentes proporções de FeO e Fe₂O₃, com cada ponto lido em triplicata. O coeficiente de determinação (R²) obtido na curva de calibração foi 0,929, indicando forte correlação linear inversa entre as razões I FeSK β ₅/I FeK β _{1,3} e [FeO]/[Fe₂O₃^{total}]. Foram analisados 15 materiais de referência certificados (MRCs) de minério de ferro e foram obtidas boas recuperações (93% - 113%) apenas para teores de FeO entre 22,6% e 25,94%.

Palavras-chave: FeO; WDXRF; minério de ferro; modelagem Doehlert.

Abstract

This work sought to evaluate the best conditions for obtaining data to determine the Fe (II) content in iron ore samples by X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF). The purpose was to measure the emission intensities of the FeK β _{1,3} peak and the FeK β ₅ satellite peak and relate the ratio I FeK β ₅/I FeK β _{1,3} with the ratio of FeO and total Fe₂O₃ contents ([FeO]/[Fe₂O₃^{total}]). To study the best analysis conditions, a Doehlert-type multivariate planning matrix was assembled to study the two most relevant factors (step size and time). Seven experiments were performed in triplicate and the model was assembled using the results obtained. To validate the model, a calibration curve was created with 20 standards with different proportions of FeO and Fe₂O₃, with each point read in triplicate. The determination coefficient (R²) obtained from the curve was 0.929 indicating a strong inverse linear correlation between the ratios I FeK β ₅/I FeK β _{1,3} and [FeO]/[Fe₂O₃^{total}]. Fifteen certified reference materials (CRMs) of iron ore were analyzed and good recoveries (93% - 113%) were obtained only for FeO contents between 22.6% and 25.94%.

Key words: FeO; WDXRF; iron ore; Doehlert modeling.

1. Introdução

Uma das principais *commodities* produzidas pelo Brasil é o minério de ferro, o que lhe confere enorme importância no cenário nacional e que gera inúmeras pesquisas e avanços no assunto. Os principais minerais portadores de ferro no minério de ferro são hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), goethita (FeO/OH) e siderita (FeCO_3). As formações ferríferas compostas de hematita e sílica, denominadas itabiritos, se constituem nos maiores depósitos de ferro (JESUS, 2009).

A análise quantitativa das fases minerais constituintes de minérios de ferro é importante para avaliar a qualidade dos mesmos e, principalmente, para controlar as misturas na produção de *sinter feed* (6,3 mm – 0,150 mm) de boa qualidade (TAKEHARA *et al.*, 2009). 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 (método de Rietveld), espectroscopias Mössbauer e Raman e análises térmicas e químicas.

A determinação precisa e acurada da fração mássica de Fe (II) em rochas silicáticas e materiais de referência geológicos por FRX ainda é um desafio significativo devido à natureza lábil do analito (XUE *et al.*, 2017). Um estudo que viabilize determinar a fração mássica de Fe (II) em minérios de ferro por WDXRF tem a vantagem de ser muito mais rápido e menos laborioso do que sua determinação por via úmida, pela titulação com dicromato de potássio, método convencionalmente utilizado para essa determinação.

Dos mais de 30 níveis de energia de transições possíveis na estrutura eletrônica do átomo de ferro (<http://www.nist.gov/pml/data/index.cfm>), apenas duas transições foram caracterizadas como passíveis de serem correlacionadas com o estado de oxidação do Fe por WDXRF. Albee e 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 $L\alpha_{1,2}$ e $L\beta$ são correlacionáveis à relação Fe(II)/Fe(III) presente na fase mineral analisada. Baydas e Oz (2011) estudaram os efeitos químicos das linhas de emissão $K\alpha$ e $K\beta_{1,3}$ do Fe e concluíram que os deslocamentos químicos estão relacionados ao estado de oxidação dos elementos, que são proporcionais ao número de ligantes e que os deslocamentos da linha $K\beta_{1,3}$ são maiores do que os da linha $K\alpha$. Concluíram então, que os resultados de Fe calculados estão fortemente correlacionados com o estado de oxidação. Chubarov e Finkelshtein (2010, 2015) demonstraram que as emissões na transição $\text{Fe}K\beta_5/\text{Fe}K\beta_{1,3}$ são as mais adequadas para a correlação inversa da razão $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$ em amostras de rochas ígneas. Esses autores observaram uma forte correlação inversa entre as intensidades de emissão das transições $K-M_{4,5}$ (linha $\text{Fe}K\beta_5$, $E = 7,108$ keV) / $K-M_{2,3}$ (linha $\text{Fe}K\beta_{1,3}$, $E = 7,058$ keV) e a razão $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}$. Esses mesmos autores encontraram erros inferiores a 10% em amostras de materiais de referência certificados (MRC) de rochas ígneas contendo teores de FeO > 1,5%, semelhantes àqueles obtidos no método tradicional de quantificação de Fe (II) por titulometria.

Em qualquer área de pesquisa, conhecer as variáveis que são importantes no estudo a ser executado é de interesse do pesquisador. O planejamento experimental é uma das técnicas estatísticas que vem sendo cada

vez mais utilizadas e por onde é possível determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho do processo em estudo (CALADO & MONTGOMERY, 2003).

Para determinar a melhor condição experimental de um processo analítico, a fim de aumentar sua eficácia, é recomendável à utilização de um método de otimização, isto é, um planejamento univariado, ou, preferencialmente, um planejamento multivariado, onde os níveis de todas as variáveis envolvidas são modificados ao mesmo tempo. Nesta metodologia, as variáveis que influenciam a resposta são selecionadas para estudo e um pequeno número de experimentos é executado em condições preestabelecidas pela denominada matriz do planejamento. As respostas para cada experimento são medidas e este conjunto de informações é utilizado para encontrar um modelo matemático capaz de prever a resposta em função do nível de cada variável (BARROS NETO; SCARMINO; BRUNS, 2011). Dos vários tipos de planejamento multivariado que existem, os mais utilizados são: Fatorial Completo, Box Behnken, Composição Central e Doehlert (FERREIRA et al., 2004).

2. Objetivos

Desenvolver, otimizar e validar um método analítico para determinar a concentração de FeO em amostras de minério de ferro por WDXRF.

3. Material e Métodos

O trabalho foi desenvolvido no laboratório de FRX do CETEM e o equipamento utilizado para as medições foi um espectrômetro de fluorescência de raios-X com dispersão de comprimento de onda (WDXRF), modelo Axios Max da Panalytical, com tubo de Rh com potência de 4 kW, com voltagem de 50 kV, corrente de 80 mA, passo do goniômetro (*step size*) variando de 0,04, 0,08, 0,12, 0,16 e 0,20 graus 2θ , tempo variando de 200, 500 e 800 s, varredura com $2\theta_i = 72$ e $2\theta_f = 92$, colimador de 150 μm , detector de cintilação e cristal de LiF (220).

Foram preparadas pastilhas prensadas com ácido bórico (1 g amostra: 0,3 g H₃BO₃), num total de 20 padrões de misturas dos óxidos de ferro puros (FeO e Fe₂O₃). Todos os reagentes empregados foram de grau analítico. A prensa utilizada para obtenção das pastilhas foi a Vaenox da Fluxana.

As razões de FeO e Fe₂O₃ (0,000 – 0,8998) utilizadas nos 20 padrões se assemelham às razões obtidas nos MRCs de minério de ferro disponíveis no laboratório, com razões de FeO/Fe₂O₃^{total} que variaram de 0,0015 a 0,6081.

Para a otimização do método analítico desse estudo, foi escolhido o planejamento Doehlert com dois fatores (2 variáveis), um com 5 níveis (tamanho do passo), o outro com 3 níveis (tempo). Os níveis (codificados e decodificados) para cada variável independente estudada no planejamento são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Níveis para cada variável independente estudada no planejamento.

Nível	Tamanho do passo (X1)				
	Codificado	-1	-0,5	0	0,5
Decodificado	0,04	0,08	0,12	0,16	0,2
	Tempo (X2)				
Codificado	-0,866	0	0,866		
Decodificado	200	500	800		

Definidos os valores das variáveis independentes, a matriz de experimentos foi montada e é apresentada na Tabela 2. Ao todo foram 7 experimentos, sendo o 7º experimento (do ponto central) em triplicata, realizado em dias diferentes.

Tabela 2. Matriz de experimentos do planejamento Doehlert.

Experimentos	X ₁ (tamanho do passo)	X ₂ (tempo)
1	0,20	500
2	0,04	500
3	0,16	800
4	0,08	800
5	0,16	200
6	0,08	200
7 (PC)	0,12	501

PC = ponto central

Os MRCs de minério de ferro utilizados nesse trabalho foram analisados por difração de raios-X (DRX), num equipamento modelo AXS D4 Endeavor da Bruker, com tubo de cobalto (40 kV/40 mA) com passo de $0,02^\circ 2\theta$, tempo de contagem de 184 segundos por passo e suas fases cristalinas (minerais) foram identificadas e quantificadas pelo método de Rietveld.

4. Resultados e Discussão

A Tabela 3 mostra a contribuição de cada mineral (fase) nos teores de Fe₂O₃ e FeO obtidas por DRX em cada um dos MRCs de minério de ferro utilizados como amostra nesse trabalho. No Fe₂O₃ a hematita e a magnetita foram os minerais predominantes em todos os minérios e no FeO, além da magnetita, que esteve presente em todos os minérios e a siderita, esteve presente em 6 minérios, sendo que em 3 foi o mineral predominante.

Tabela 3. Balanço para Fe₂O₃ e FeO baseado na mineralogia obtida por DRX e método de Rietveld.

MRCs	PI 3-		SX- 1128		PI 3-		Wt% Rietveld							
	31	JK- 28	DC- 14033		21	DC- 14003d	DC- 14013a	DC- 14006a	FER- 3	DC 14038	JK- 30	FER- 1	FER- 2	FER- 4
Fe₂O₃														
Hematite	91,42	93,29	79,55	97,78	3,78	18,64	8,92	13,73	13,02	12,94	20,35	2,40	1,10	0,57
Goethite	0,00	0,00	5,62	0,73	1,02	0,00	7,73	0,00	2,80	3,04	0,00	0,00	0,00	0,00
Magnetite	4,58	3,62	2,95	0,76	59,24	27,33	48,23	8,07	7,86	7,96	26,59	49,72	22,54	22,48
Grunerite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	0,00	0,33	0,12
SFCA-I						2,66								
SFCA_427817						25,21								
Σ Fe₂O₃ total	96,00	96,90	88,11	99,28	64,04	73,85	64,87	21,79	23,68	23,94	47,16	52,12	23,97	23,16
FeO														
Magnetite	2,06	1,63	1,33	0,34	26,65	12,30	21,70	3,63	3,54	3,58	11,97	22,37	10,14	10,11
Siderite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	41,70	39,71	39,90	0,00	1,99	0,00	2,48
Annite Mica	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,59	0,38	0,35	0,49	0,87	0,27	5,54	0,65
Grunerite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,76	0,00	2,76	0,99
Chamosite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,49	0,44	0,71	0,69
Pyrite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Marcasite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,62	0,00	0,00	
Ankerite	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,30	
SFCA-I						0,13								
Σ FeO total	2,06	1,63	1,33	0,34	26,65	12,43	23,29	45,71	43,59	43,97	15,08	25,69	19,16	16,23

Os coeficientes de determinação (R^2) resultantes dos 7 experimentos do planejamento Doehlert são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Respostas do planejamento Doehlert.

Coeficientes de determinação (R^2)						
EXP 1	EXP2	EXP 3	EXP 4	EXP 5	EXP 6	EXP 7
0,8859	0,6382	0,959	0,8825	0,9353	0,9295	0,9413

O modelo obtido com os resultados do planejamento Doehlert para 2 variáveis, tamanho do passo (*step size*) e tempo (*time*), é mostrado na Figura 1.

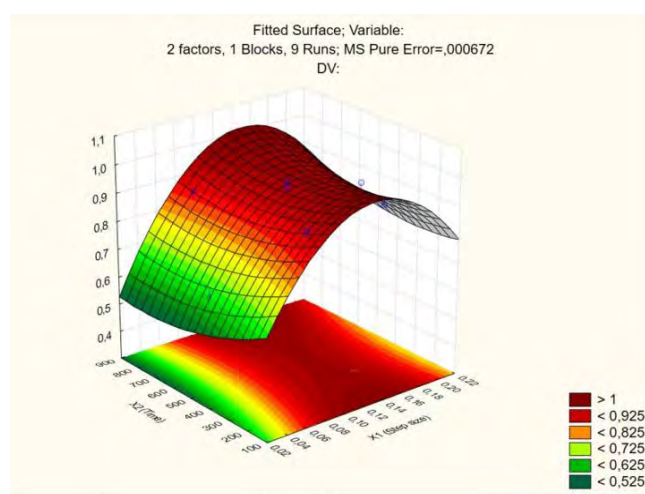


Figura 1. Superfície de resposta em 3D exibindo a melhor faixa de trabalho.

Com base nos resultados obtidos foi escolhida a melhor condição para a validação experimental do modelo, com tamanho do passo (*step size*) de $0,138^\circ 2\Theta$ e tempo (*time*) de 200,1 s. O R^2 previsto no modelo foi 0,9818. A curva de validação foi construída com 20 padrões com diferentes proporções de Fe_2O_3 e FeO e leitura em triplicata de cada padrão. A equação da reta obtida na curva foi $Y = -0,0057X + 0,308$, com R^2 (obtido) = 0,929. A análise de ANOVA do modelo obtido indicou que não existe falta de ajuste, pois o p-valor foi maior que 0,05. Aplicando o teste de Pareto foi verificado que a variável mais importante é o tamanho do passo (*step size*) e que o tempo não apresentou relevância estatística na resposta medida.

As razões de $I\text{FeSK}\beta_5/I\text{FeK}\beta_{1,3}$ obtidas pela análise dos 15 MRCs foram aplicadas à equação da reta obtida na curva de calibração. As razões de $[\text{FeO}]/[\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{total}}]$ foram calculadas e dessa razão o teor de FeO foi determinado. Foram obtidas boas recuperações (92% - 113%) para os MRCs com teores de FeO certificados entre 22,60% e 25,94% apenas. O resultado das amostras por DRX mostrou que as melhores recuperações ocorreram para os minérios de ferro onde a magnetita foi a fase predominante. A siderita, com teor de 39% de FeO não apresentou boa recuperação, provavelmente por sua matriz (FeCO_3) diferir da matriz da curva de calibração, i.e., uma mistura de óxidos de ferro (II) e (III).

5. Conclusão

Foi possível concluir a partir da validação do modelo obtido pelo planejamento Doehlert que não existe falta de ajustes no modelo. As melhores condições experimentais foram: tempo de 200 s e step size de $0,138^\circ 2\theta$. Os resultados das análises dos MRCs indicaram que são obtidas boas recuperações quando a magnetita é a fase predominante e os teores de FeO variam entre 22,60% e 25,94%. Um número maior de MRCs de minério de ferro com a magnetita como fase predominante deve ser testado a fim de ampliar a faixa de teor de FeO com boas recuperações.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida, ao CETEM pela infraestrutura para realização do trabalho, ao meu supervisor Dr. Arnaldo Alcover Neto, ao Dr. Reiner Neumann e aos meus colegas da COAMI, especialmente ao Andrey Linhares, Larissa Alexandre, Gabriel Dellier, Matheus Muniz e Guilherme Janotti.

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.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**, 1 ed. Unicamp, SP, Brasil: Bookman Editora, 2001. 412 p.
- BAYDAS E. and ÖZ E. Chemical effects in the $K\alpha$ and $K\beta_{1,3}$ of X-ray emission spectra of Fe. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 18527– 31, 2012.
- CALADO, V. e MONTGOMERY, D.C. Planejamento de Experimentos usando Statistica. Rio de Janeiro. Brasil: E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2003. 260p.
- 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.
- FERREIRA, S. L. C. et al. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry: review. **Talanta**, v. 63, p. 1061-1067, 2004.
- JESUS, C. A. G. Ferro/Aço. **Economia mineral do Brasil-2009**. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), 2009.
- OLIVEIRA, J. V.; ALCOVER, A.; MAIA, L.B. Determinação de FeO e Fe_2O_3 total em amostras de minério de ferro por espectrometria de fluorescência de raios-X. **VIII Jornada do Programa de Capacitação Institucional – PCI/CETEM**, 2019.
- 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.
- XUE D., WANG H., LIU Y., XIE L. and SHEN P. An Improved Procedure for the Determination of Ferrous Iron Mass Fraction in Silicate Rocks Using a Schlenk Line-Based Digestion Apparatus to Exclude Oxygen. **doi: 10.1111/ggr.12164**, 2017.

Desafios e ajustes no simulador de desgaste de pérolas diamantadas

Challenges and adjustments in the diamond bead wear simulator

Luan Lamon Machado

Bolsista PCI, Eng. Mecânico

Leonardo Luiz Lyrio da Silveira

Supervisor, Geólogo, D. Sc.

Resumo

Este artigo investiga os desafios técnicos enfrentados durante a operação do Simulador de Desgaste de Pérolas Diamantadas (SDPD) e as soluções implementadas para otimizar seu desempenho. Este equipamento permite testes, em ambiente controlado, com diversas variáveis que influem no processo de corte de rocha com fio diamantado. Foram identificados problemas no controle de rotação, alinhamento do eixo e gerenciamento do atuador pneumático. O ajuste do Controlador Lógico Programável (PLC) permitiu a simulação de rotações seguras, reduzindo o risco de vibração em um sistema de aproximadamente 20 kg. O desalinhamento do eixo principal foi corrigido, resultando em cortes mais precisos, enquanto a instalação de válvulas de fluxo unidirecional e melhorias no sistema pneumático garantiram um controle adequado da pressão e da força aplicada, possibilitando ensaios mais representativos das condições industriais do corte de rochas ornamentais

Palavras-chave: simulador; desgaste; pérola diamantada; desafios; corte de rochas ornamentais.

Abstract

This article investigates the technical challenges faced during the operation of the Diamond Pearl Wear Simulator (SDPD) and the solutions implemented to optimize its performance. This equipment allows tests, in a controlled environment, with various variables that influence the process of cutting rock with a diamond wire. Problems were identified in the control of rotation, shaft alignment and management of the pneumatic actuator. Adjusting the Programmable Logic Controller (PLC) made it possible to simulate safe rotations, reducing the risk of vibration in a system weighing approximately 20 kg. The misalignment of the main shaft was corrected, resulting in more precise cuts, while the installation of unidirectional flow valves and improvements to the pneumatic system ensured adequate control of the pressure and force applied, enabling tests that are more representative of the industrial conditions of natural stone cutting

Keywords: simulator; wear; diamond bead; challenges; stone cutting.

1. Introdução

A indústria de rochas ornamentais é fundamental para a economia brasileira, posicionando o País como um dos principais exportadores mundiais (ABIROCHAS, 2021). Com uma vasta gama de rochas de alta qualidade, a produção nacional é especialmente valorizada nos mercados internacionais de construção e revestimentos de luxo. A região de Cachoeiro de Itapemirim, no Espírito Santo, destaca-se como o principal polo produção e de beneficiamento e consolida-se como um centro estratégico para o setor.

Para manter a competitividade e atender às exigências do mercado internacional, a indústria enfrenta desafios consideráveis, entre os quais se destaca o desgaste acelerado das ferramentas de corte diamantadas, como as pérolas utilizadas em equipamentos denominados multifios. Esse desgaste, particularmente severo em rochas de alta dureza e abrasividade, como aquelas com alto teor de quartzo, impacta diretamente a produtividade e a qualidade do corte, elevando os custos operacionais e reduzindo a vida útil das ferramentas (OZCELIK e YILMAZKAYA, 2011).

A complexidade das características das rochas — envolvendo dureza, abrasividade e resistência mecânica — torna a execução de testes sistemáticos em condições industriais um desafio técnico e financeiro significativos. Além disso, os ensaios em escala industrial apresentam limitações operacionais, como custos elevados e desafios no controle de variáveis críticas, o que torna os resultados suscetíveis a interferências externas. Para enfrentar essas limitações, o Simulador de Desgaste de Pérolas Diamantadas (SDPD) foi desenvolvido como uma ferramenta experimental inovadora, permitindo a avaliação controlada do desempenho das pérolas em condições específicas de corte. Essa abordagem minimiza interferências externas e proporciona maior previsibilidade no uso das ferramentas (SILVEIRA, MACHADO e MOREIRA, 2023). Foi solicitada a proteção junto ao INPI do método desenvolvido nessa pesquisa: BR10202301382, sob o título: "*Método para especificação da força de corte empregando simulador de desgaste de pérolas diamantadas*"

Embora a literatura sobre o desgaste de ferramentas diamantadas, como nos estudos de Butler-Smith, Gryzgoridis e Davis (1999), Zhang e Wang (2004) e Turchetta, Sorrentino e Bellini (2017), abordem diversos aspectos do fenômeno, ainda existem lacunas significativas a serem exploradas na Tribologia dessa fase de beneficiamento das rochas ornamentais. Tais lacunas oferecem oportunidades para inovações que podem impulsionar a eficiência e a sustentabilidade desse setor industrial.

Nesse contexto, o SDPD tem se mostrado um equipamento essencial para ensaios, com grande potencial para otimizar o uso de fio diamantado nos processos de corte. O simulador já foi empregado em diversos estudos e projetos acadêmicos, abrangendo desde a análise da eficiência de diferentes fluidos lubrificantes até o desempenho de novas pérolas diamantadas. No entanto, o SDPD ainda apresenta algumas limitações técnicas que precisam ser resolvidas para ampliar sua aplicabilidade. Melhorias no equipamento são necessárias para que ele possa atender às exigências crescentes da indústria, permitindo a obtenção de dados mais precisos e contribuindo efetivamente para a evolução e competitividade do setor.

Portanto, neste artigo discutiremos os desafios técnicos encontrados na operação do SDPD, como problemas de desalinhamento e comportamento irregular dos componentes, que resultaram em desgaste excessivo das pérolas. Também apresentaremos as soluções implementadas para otimizar o desempenho do simulador e aprimorar a eficiência do processo de corte de rochas ornamentais. Este trabalho documenta as experiências acumuladas na utilização do SDPD e propõe direções para futuras inovações, visando aprimorar o desempenho e a eficácia deste equipamento e consolidar sua relevância na indústria de rochas ornamentais.

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho é analisar o desempenho e a eficiência do Simulador de Desgaste de Pérolas Diamantadas (SDPD) no corte de rochas ornamentais, identificando e solucionando limitações técnicas do equipamento. Propõe-se a adoção de aprimoramentos operacionais e metodológicos que elevem a precisão dos ensaios e minimizem o desgaste das pérolas diamantadas, visando oferecer uma solução robusta e economicamente viável para a melhoria dos processos industriais no setor de rochas ornamentais.

3. Material e Métodos

Neste estudo, foram analisados dados coletados durante a serragem de rochas ornamentais utilizando um tear multifio (Figura 1), com o objetivo de determinar as forças de corte aplicadas às pérolas diamantadas. O tear em questão é equipado com fios diamantados que possuem peso aproximado de 0,15 kg/m, tensionados a cerca de 2450 N e contendo 37 pérolas por metro.



Figura 1. Exemplo de tear multifio, modelo *Delta Wire 2*.

Para fins de cálculo foi adotado o modelo matemático (Figura 2) desenvolvido por Machado, Silveira e Moreira (2023).

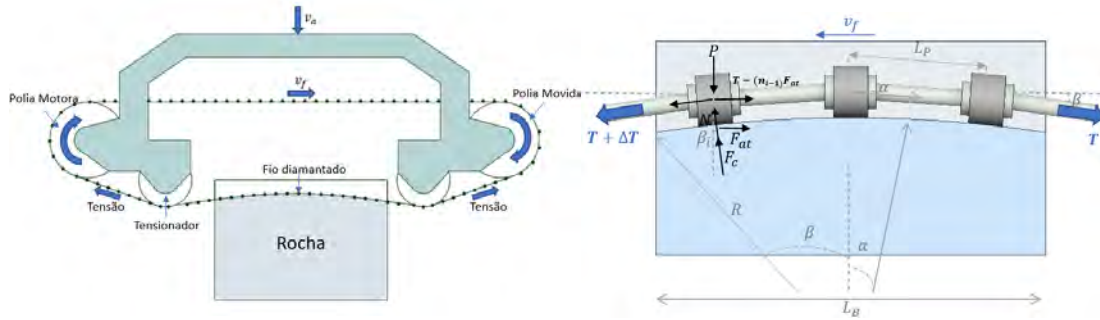


Figura 2. Esquema de modelagem.

Analisando o diagrama de corpo livre, tem-se que a força desenvolvida por cada pérola pode ser estimada pela Equações 1, enquanto a força de atrito F_{at} é representada pela Equação 2.

$$F_N \approx \left(2F_T + \frac{F_{at}}{\cos \alpha} \right) \left(\frac{\beta}{L_B n_P} \right) + \frac{m_F g}{n_P} \cos \beta_i - 2m_F v_F^2 \left(\frac{\beta}{L_B n_P} \right) \quad (1)$$

$$F_{at} = \frac{\sqrt{3} \cdot V \cdot I}{n_F v_F (L_B n_P)} \quad (2)$$

Sendo, n_F a quantidade de fios diamantados no equipamento, T a tensão aplicada sobre o fio, de massa m_F , que contém n_P pérolas e corta a uma velocidade v_F . Os ângulos de contato são representados pelas letras gregas α e β . Referente aos parâmetros operacionais do tear considera-se V e I sendo respectivamente a tensão e corrente da rede.

No estudo de Machado, Silveira e Moreira (2023) foram analisados a serrada de 13 blocos, obtendo-se uma força média de 3,64 N. Entretanto, este artigo foi conduzido na experimentação de rochas específicas identificadas comercialmente por Dallas, Ocre Itabira, Verde Ubatuba e Preto São Gabriel (TABELA 1).

Tabela 1. Dados de serragem de rochas comerciais.

Material	Horas de corte	Medidas do Bloco (m)		Total de Fios	Total m ² cortado	Classe de dureza	Cala (cm/h)	Vel. Fio (m/s)	Amp. Fio (A)	Ângulo Estimado (°)	Força atrito (N)	Força Normal (N)
		Comp.	Alt.									
Preto S. Gabriel	5,00	3,00	1,90	68	387,60	2	38	32	2,79	12,60	0,52	8,43
Verde Ubatuba	5,87	3,10	2,00	72	446,40	3	34	32	2,88	11,31	0,52	7,33
Ocre Itabira	7,88	3,20	2,00	74	473,60	3	25	32	2,96	8,37	0,51	5,26
Dallas	11,73	3,15	2,00	66	415,80	3	17	32	2,79	5,71	0,49	3,65

A análise dos dados revela que a força de corte necessária para serrar diferentes tipos de rochas varia significativamente, evidenciando a importância de um ajuste personalizado do SDPD, de acordo com as características de dureza e abrasividade de cada material. Para o granito Preto São Gabriel, a força estimada é de 8,43 N; para o Verde Ubatuba, 7,33 N; para o Ocre Itabira, 5,26 N; e para o Dallas 3,65 N.

Para aprofundar a análise, Machado e Silveira (2022) realizaram um estudo de simulação computacional para analisar o comportamento tribológico da pérola diamantada em contato com a rocha, visando ajustar os parâmetros do Simulador de Desgaste de Pérolas Diamantadas (SDPD). Os resultados mostraram que, no início

do corte, as forças aplicadas geram tensões elevadas na interface de contato devido à pequena área de atuação, resultando em desgaste localizado (Figura 3). Com o avanço do corte, a carga é distribuída entre mais grãos abrasivos, reduzindo as tensões concentradas e promovendo um desgaste uniforme. Observou-se que a matriz metálica da pérola apresenta capacidade limitada de confinamento dos grãos de diamante sob cargas elevadas, comprometendo a ancoragem dos grãos em determinadas condições. Esse comportamento é acentuado no SDPD devido à configuração específica do sistema tribológico, ressaltando a necessidade de ajustes na força aplicada, que deve ser aumentada progressivamente à medida que o corte avança, para garantir a estabilidade e eficiência da pérola.

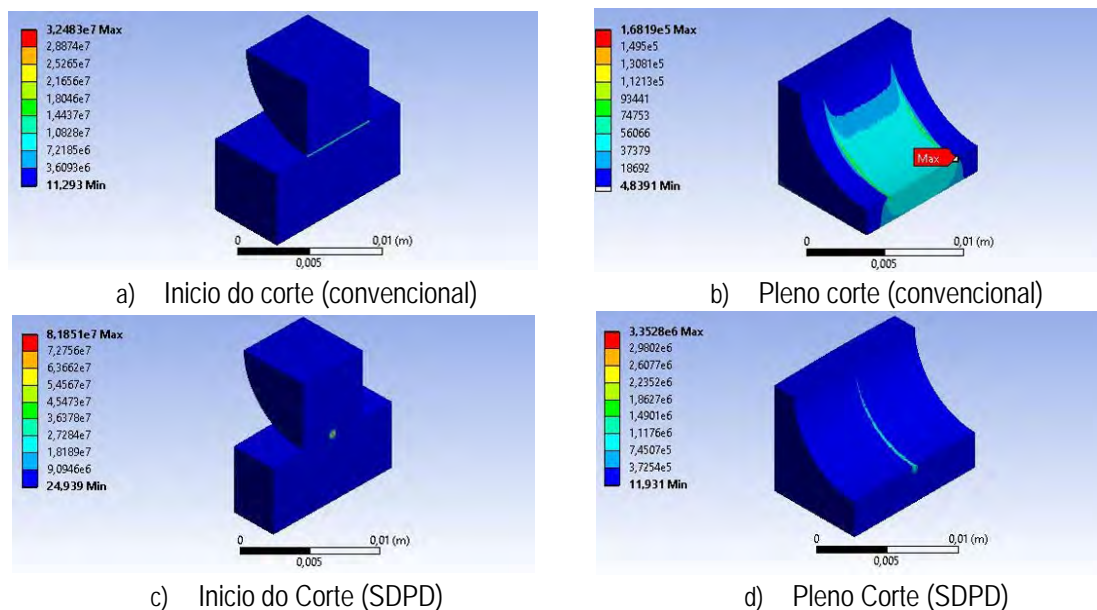
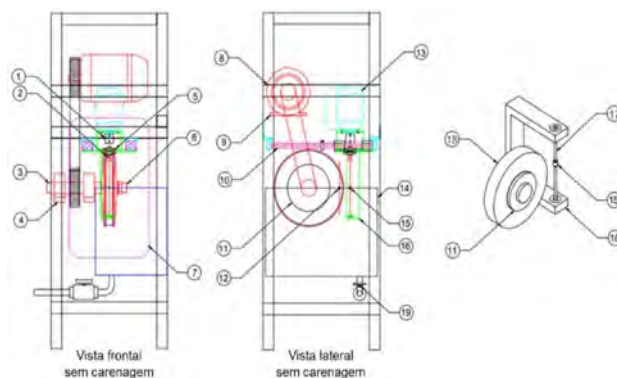


Figura 3: Distribuição de tensão no corte com pérolas diamantadas (MACHADO e SILVEIRA, 2022).

Compreendidas as forças de corte aplicáveis ao SDPD bem como os aspectos tribológicos envolvidos, iniciaram-se os experimentos no simulador. Desenvolvido pelo CETEM, o Simulador de Desgaste de Pérola Diamantada (SDPD) é um equipamento laboratorial que proporciona um ambiente controlado, seguro e parametrizável para ensaios de desgaste de pérolas diamantadas, permitindo experimentação de baixo custo. O sistema possibilita ajustes precisos de variáveis essenciais, como pressão, velocidade de rotação e vazão, viabilizando estudos detalhados sobre o desempenho das pérolas diamantadas em diferentes condições de corte.

O SDPD consiste em dois motores elétricos: um dedicado à rotação do disco de rocha e outro à rotação das pérolas diamantadas. A pressão das pérolas contra a rocha é exercida por um atuador pneumático, enquanto o processo de corte é lubrificado e refrigerado por um sistema de bombeamento de água. Os componentes do SDPD foram ilustrados na Figura 4.



- | | | |
|--|---|---|
| 1. Motor de rotação da pérola (velocidade variável); | 8. Motor de giro da rocha (velocidade variável); | 15. Pérola diamantada montada na haste; |
| 2. Pinça da haste do corpo de prova; | 9. Base esticadora da correia do motor da rocha; | 16. Base rígida de sustentação; |
| 3. Contra eixo (torque do flange); | 10. Guia do carro pneumático (pressão variável); | 17. Haste de aço temperado; |
| 4. Mancal do eixo da rocha; | 11. Flange da rocha; | 18. Rocha; |
| 5. Mancal do eixo da haste do corpo de prova; | 12. Curso máximo de avanço; | 19. Dreno. |
| 6. Porca de aperto do flange da rocha; | 13. Motor de rotação da pérola (velocidade variável); | |
| 7. Visor de proteção em policarbonato; | 14. Cuba reservatório de água; | |

Figura 4. Identificação detalhada dos componentes do SDPD.

4. Resultados e Discussão

Durante a operação do Simulador de Desgaste de Pérolas Diamantadas (SDPD), observou-se desafios técnicos no controle de rotação, alinhamento do eixo e na pressão e fluxo do atuador pneumático. Esses fatores exigiram intervenções detalhadas para adaptar o simulador a condições mais seguras e realistas de corte industrial. O controle de rotação foi o primeiro obstáculo. A simulação toma como referência a velocidade industrial do fio diamantado, de 36 m/s, o que demanda uma rotação de aproximadamente 2148 rpm para um disco de 320 mm de diâmetro e 40 mm de espessura, pesando cerca de 10 kg. Contudo, essa condição apresentou riscos consideráveis, ampliando os desafios de vibração e segurança, agravados pelo peso adicional dos flanges de fixação, totalizando cerca de 20 kg no conjunto. Inicialmente, o sistema contemplava rotações entre 1200 e 2400 rpm no disco e de 612 a 1328 rpm na pérola diamantada. Para ampliar a faixa de operação e aumentar a segurança, o PLC foi reprogramado para permitir rotações inferiores a 100 rpm até o limite máximo originalmente programado. Outro desafio crítico foi o desalinhamento do eixo, que causava vibrações e desgaste irregular das pérolas. Esse desalinhamento resultava de uma instalação inadequada do mancal, provocando desbalanceamento. Após o realinhamento, obteve-se uma rotação estável e cortes mais precisos. O controle da pressão do atuador pneumático também apresentou problemas. Este deveria ser capaz de aplicar forças inferiores a 3,6 N na pérola diamantada, mas a força mínima alcançada superava 6 N devido ao atrito excessivo nos componentes, resultando em desgaste abrupto e irregular. Além disso, a ausência de regulação na velocidade de avanço do atuador causava choques contra a rocha, comprometendo os ensaios. Para mitigar esses problemas, implementaram-se melhorias no SDPD: foram instaladas válvulas de fluxo unidirecional no atuador pneumático, substituídos os *pillow blocks* com rolamentos e acrescentou-se uma proteção estrutural

para evitar contaminação. Essas modificações aprimoraram o controle de pressão e fluxo, reduzindo impactos e promovendo um avanço controlado da pérola diamantada, permitindo ensaios mais representativos das condições reais de corte na indústria de rochas ornamentais.

5. Conclusão

O Simulador de Desgaste de Pérolas Diamantadas (SDPD) demonstrou ser uma ferramenta valiosa para a avaliação da eficiência de corte em processos industriais, evidenciando sua utilidade na simulação de condições reais. No entanto, para otimizar ainda mais seu desempenho, é essencial aprimorar os controles de pressão e a velocidade de avanço do atuador. Nesse contexto, a implementação de motores de passo é altamente recomendada, pois esses dispositivos oferecem maior precisão e controle nas variações de rotação, permitindo ajustes finos durante os ensaios. Além disso, um sistema aprimorado para regular a vazão do líquido de lubrificação e resfriamento da pérola diamantada é crucial para garantir a eficiência do corte e prolongar a vida útil das ferramentas. Essas melhorias não apenas potencializam a eficácia do SDPD, mas também contribuem para um entendimento mais aprofundado dos processos envolvidos no corte de rochas ornamentais, beneficiando a indústria como um todo.

6. Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida (processo nº 302171/2024-0).

7. Referências Bibliográficas

ABIROCHAS. (2021). **Informe 02/2021: O Desempenho Brasileiro no Setor de Rochas Ornamentais**. Acesso em 03 de novembro de 2024, disponível em ABIROCHAS: https://abirochas.com.br/wp-content/uploads/2022/01/Informe-02_2021-Desempenho-do-Setor-v3-1.pdf.

BUTLER-SMITH, P.W.; GRYZAGORIDIS, J.; DAVIS, P.R. A single bead test for assessing diamond wire performance. *Industrial Diamond Review*, v. 59, n. 581, 1999. p. 93.

MACHADO, L. L.; SILVEIRA, L. L. L.; Análise tribológica do processo de corte com pérolas diamantadas. In: ANAIS DO XXIX ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 2022, Armação dos Búzios. **Anais eletrônicos...** Campinas, Galoá, 2022.

MACHADO, L. L.; SILVEIRA, L. L. L.; MOREIRA, B. C. **Simulador de desgaste de pérolas diamantadas: modelo matemático**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2023. (Série Rochas e Minerais Industriais, 34).

OZCELIK, Y.; YILMAZKAYA, E. The effect of the rock anisotropy on the efficiency of diamond wire cutting machines. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, v. 48, p. 626–636, 2011.

SILVEIRA, L. L. L.; MACHADO, L. L.; MOREIRA, B. C. **Simulador de desgaste de pérolas diamantadas: aspectos construtivos**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2023. (Série Rochas e Minerais Industriais, 33).

TURCHETTA, S.; SORRENTINO, L.; BELLINI, C. A method to optimize the diamond wire cutting process. *Diamond and Related Materials*, 2017. p. 90-97.

ZHANG, J.S.; WANG, Z. Technical parameters and wear resistibility of diamond wire-saw in granite cutting. *Key Engineering Materials*, 2004. p. 122-126.

Tecnologias aplicadas à recuperação de material a partir de REEE

Technologies applied to material recovery from E-Waste

Luciana Silva Contador
Bolsista PCI, Bióloga, D.Sc.

Lúcia Helena Xavier
Supervisora, Bióloga, D. Sc.

Resumo

Em 2022, o Global E-Waste Monitor revelou que o mundo gerou 62 bilhões de kg de resíduos eletroeletrônicos (REEE), com uma projeção de 82 milhões de toneladas para 2030. Apesar de apresentarem em sua composição substâncias perigosas e valiosas, apenas 22,3% dos REEE gerados em 2023 foram reciclados adequadamente. A gestão dos REEE, incluindo a recuperação de materiais por meio de mineração urbana, requer a implementação de sistemas de logística reversa e o desenvolvimento de tecnologias de reciclagem eficientes. O Projeto Recuper3 investiga as rotas de circularidade e o potencial de recuperação de valor desses resíduos, mapeando as tecnologias disponíveis globalmente e no Brasil. Para a análise de patentes, foi utilizada a plataforma ORBIT Intelligence, a pesquisa revelou um aumento significativo no registro de patentes relacionadas à reciclagem de REEE desde 2017. A China lidera a inovação tecnológica nesse campo. As patentes estão concentradas em áreas como engenharia química e metalurgia, refletindo o uso de técnicas avançadas para a recuperação de metais. A pesquisa destaca a importância da reciclagem de REEE como uma solução viável para desafios globais, com o potencial de aumentar a circularidade e reduzir o impacto ambiental.

Palavras-chave: REEE, reciclagem, recuperação de material, inovação tecnológica, patentes.

Abstract

In 2022, the Global E-Waste Monitor reported that the world generated 62 billion kg of e-waste, with a projection of 82 million tons by 2030. Despite containing hazardous substances and valuable materials, only 22.3% of the e-waste generated in 2023 was properly recycled. The management of e-waste, including material recovery through urban mining, depends on the implementation of effective reverse logistics systems and the development of efficient recycling technologies. The Recuper3 Project survey circularity pathways and the potential for value recovery from these wastes, by mapping technologies available globally and in Brazil. Using the ORBIT Intelligence platform for patent analysis, the research revealed a significant increase in patent filings related to e-waste recycling since 2017. China is at the forefront of technological innovation in this area. Patents are concentrated in fields such as chemical engineering and metallurgy, reflecting the application of advanced techniques for metal recovery. This research highlights the importance of e-waste recycling as a viable solution to global challenges, with the potential to enhance circularity and reduce environmental impact.

Key words: e-waste; recycling, material recovery, technological innovation, patents.

1. Introdução

De acordo com o Global E-Waste Monitor, em 2022, o mundo gerou 62 bilhões de kg de resíduos eletroeletrônicos (REEE), o equivalente a 7.8kg per capita. Com aumento de 2,6 milhões de toneladas por ano desde 2010, os REEE são o tipo de resíduo que mais cresce no mundo. A estimativa para 2030 é de 82 milhões de toneladas geradas em todo o mundo (Baldé et al., 2024).

Resíduos eletroeletrônicos apresentam em sua composição tanto materiais críticos e estratégicos (ex.: cobre, níquel, lítio, cobalto), quanto substâncias perigosas (ex.: chumbo, mercúrio e dioxinas) (Xavier et al., 2023). Apesar de ser considerado um resíduo perigoso e se seu potencial econômico, somente 22,3% de REEE gerados em 2023 (13,8 bilhões kg) foram devidamente coletados e reciclados (Baldé et al., 2024).

A geração de REEE associada à taxa de recuperação representa uma fonte antropogênica para a produção secundária de materiais ou mineração urbana. Essa oferta secundária pode permitir que um país, através da importação, acumule um estoque de material secundário, mesmo que não possua reservas naturais desse recurso (Vasques, 2009).

Para ampliar a taxa de recuperação de REEE são necessários a implementação de um sistema de logística reversa (SLR) robusto e o desenvolvimento de tecnologias que otimizem o processo de reciclagem e recuperação de materiais secundários.

O Projeto Recuper3 estuda as rotas de circularidade e o potencial de recuperação de valor a partir da mineração urbana dos REEE. Para a análise do potencial de circularidade dos materiais de REEE, está sendo realizado um mapeamento das tecnologias existentes no mundo e disponíveis no Brasil.

A pesquisa bibliográfica permite avaliar os principais temas e avanços científicos de um determinado momento, mas a prospecção de patentes permite acompanhar o progresso tecnológico de determinada área de pesquisa ou de um país. Patentes são indicadores da aplicação do conhecimento científico na atividade produtiva (de Paulo et al., 2023; Yang et al., 2023).

A classificação IPC (International Patent Classification) é uma das classificações mais utilizadas globalmente para patentes, sendo adotado por mais de 100 países (incluindo o Brasil, INPI) e coordenado pela Organização Mundial da Propriedade Intelectual (OMPI). Outro sistema também usado pelo INPI é a Classificação de Cooperação de Patentes (CPC), uma extensão mais detalhada do IPC, criada/regida pelo Escritório Europeu de Patentes (EPO) e pelo Escritório de Marcas e Patentes dos Estados Unidos (USPTO) (INPI, 2023).

2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo analisar a inovação tecnológica mundial para reciclagem de REEE, através da pesquisa de dados de patentes.

3. Material e Métodos

Para a prospecção e análise dos dados foi utilizada a plataforma ORBIT Intelligence® da empresa QUESTEL®. A Orbit possui uma ampla base de dados, com acesso aos principais sistemas de classificação de patentes (IPC, CPC, USPC, ECLA, FI e ICO), além de apresentar diversas ferramentas para processamento dos dados.

Para esse estudo, foi realizada uma busca nos campos “Título e Resumo” para os termos de busca: ((waste AND electronic) AND recyc*) na plataforma Orbit, incluindo as bases IPC e CPC. O espaço temporal escolhido foi o de 20 anos, período que corresponde ao prazo de proteção da patente a partir da data do depósito.

Após extração dos documentos, foi realizada a leitura dos títulos para uma triagem de adequação ao escopo da pesquisa, seguida do descarte de duplicatas e de documentos que não correspondiam ao objeto da busca.

Os resultados obtidos foram analisados por país de proteção; domínio tecnológico, IPC e CPC clusters e evolução ao longo do tempo.

4. Resultados e Discussão

Os termos de busca geraram um conjunto de 300 documentos de patentes, após a triagem de adequação ao escopo restaram 264 documentos.

A Figura 1 apresenta os depósitos internacionais de patentes no período pesquisado. Observa-se um aumento acentuado no número de patentes de tecnologias para reciclagem de REEE, sobretudo a partir de 2017. A queda no volume de patentes nos últimos anos pode ser parcialmente explicada pelo período de confidencialidade de patentes de 18 meses (INPI, 2020). A tendência de crescimento das inovações em reciclagem de REEE reflete a preocupação mundial com a gestão de REEE e recuperação de materiais, sobretudo materiais críticos para a transição energética (Castro et al., 2023; Brusselsaers & Gillabel, 2024).

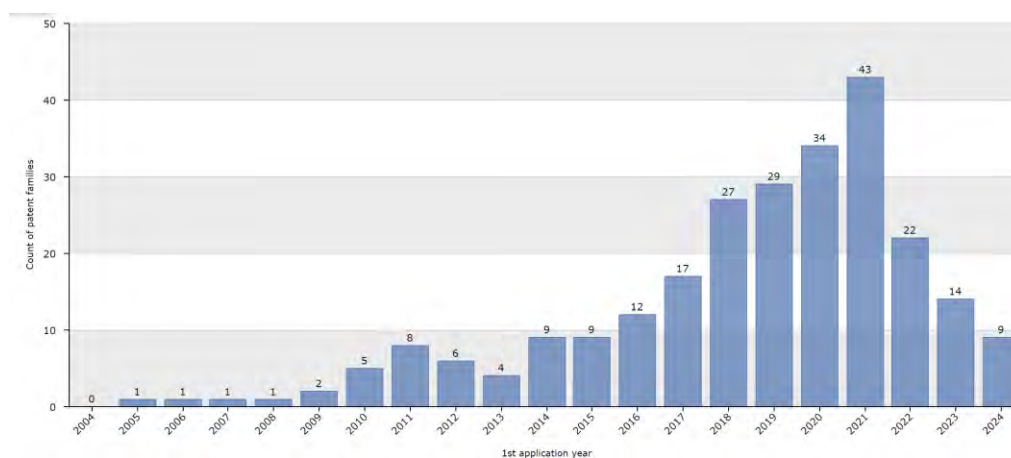


Figura 1. Número de depósito de patentes por ano (primeiro depósito).

A China é o maior gerador mundial de REEE. Nos últimos anos, o governo chinês introduziu uma série de incentivos como subsídios e apoio político (Gollakota et al., 2020). A distribuição de patentes de reciclagem de REEE por países prioritários indica que a maioria foi protegida na China. Além disso, o governo chinês também introduziu leis e regulamentos relevantes para fortalecer a gestão padronizada da reciclagem de lixo eletrônico (Yin et al., 2024). Entre as iniciativas da China para apoiar projetos de economia circular e desenvolvimento sustentável estão as metas de reciclar 50% do REEE até 2025 e a inclusão de 20% de materiais secundários na produção de eletroeletrônicos. A Europa é líder na reciclagem de REEE (42%) e possui regulamentação e programas para a logística reversa, circularidade e reciclagem de REEE (Castro et al., 2023; Brusselaers & Gillabel, 2024), mas de acordo com os resultados desse estudo, esses esforços ainda não se traduzem em aumento no depósito de patentes (Figura 2).

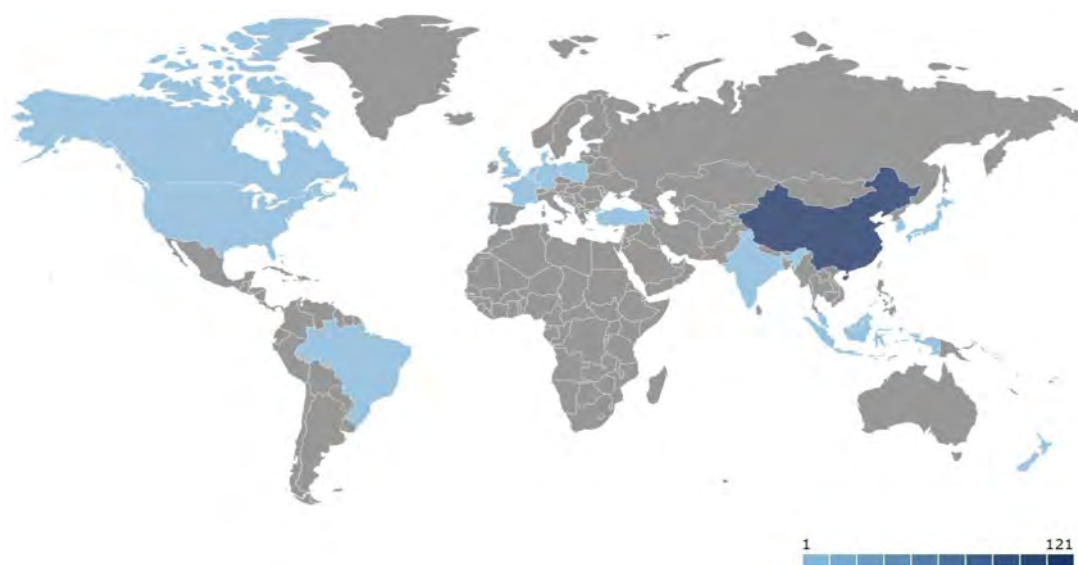


Figura 2. Número de patentes por país de proteção.

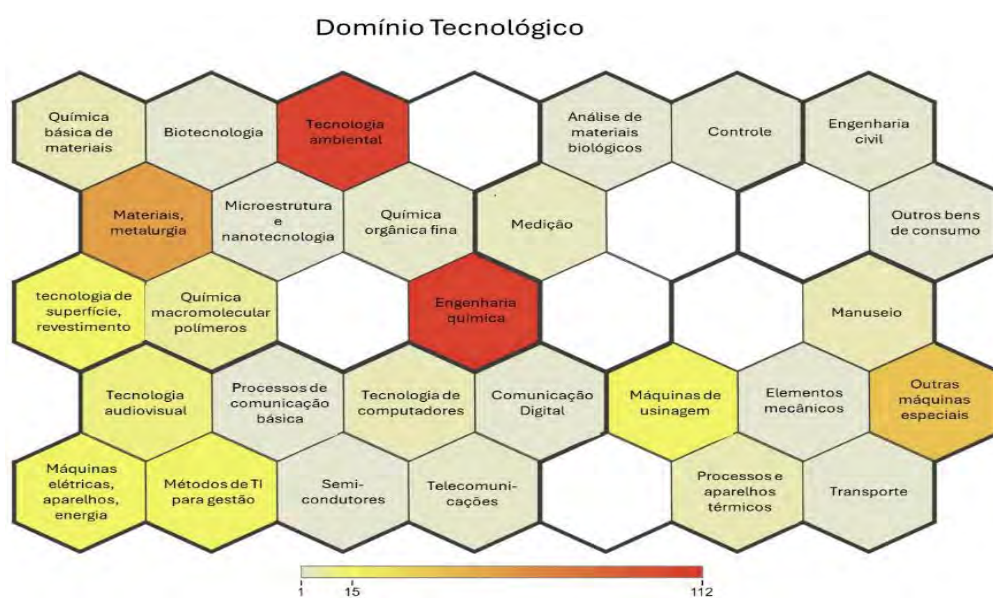


Figura 3. Distribuição de patentes por domínio tecnológico.

Os documentos de patente prospectados distribuem-se em diferentes áreas de domínio tecnológicos, com destaque à Engenharia Química, Tecnologia Ambiental e Materiais e Metalurgia e Equipamentos (máquinas) (Figura 3). A concentração de patentes nessas áreas confirma o atual uso de técnicas de hidrometalurgia e metalúrgicas para a recuperação de materiais a partir de REEE, notadamente metais (Dutta et al. 2023).

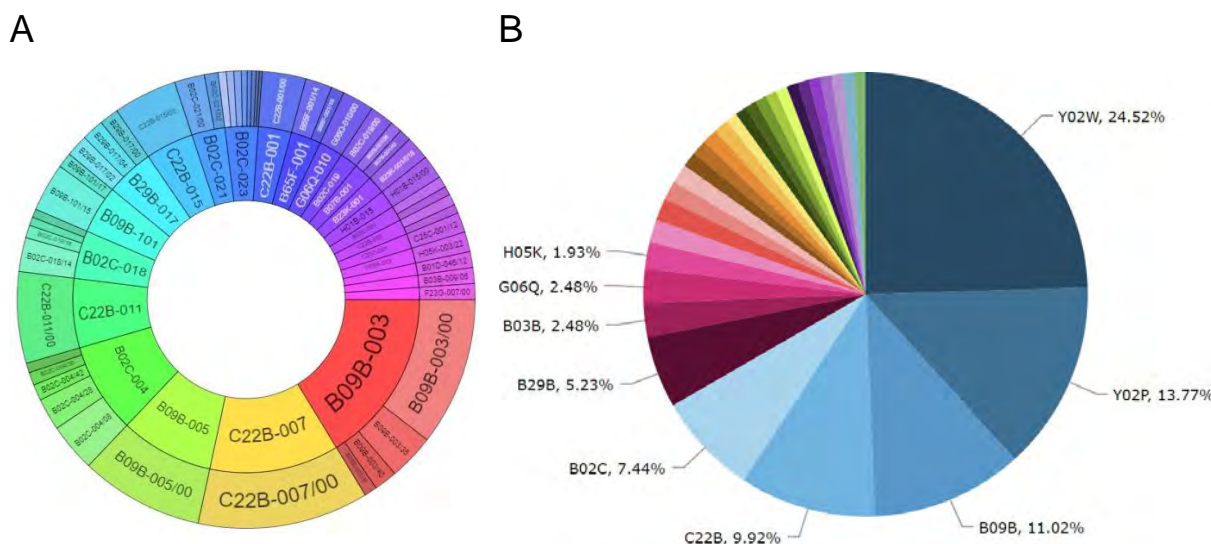


Figura 4. Classificação das patentes, IPC (a) e CPC (b).

A maioria das patentes pertence às seções B e C da Classificação Internacional de Patentes (IPC), respectivamente, "operações de processamento" e "química, metalúrgica" (Figura 4 a). A tabela 1 apresenta a descrição das classificações IPC de maior recorrência no resultado da análise.

Tabela 1. Classificação IPC - descrição das seções de maior recorrência.

Descrição das seções prevalentes na Classificação Internacional de Patentes (IPC)
<u>B09: Eliminação de resíduos sólidos; recuperação de solo contaminado</u>
B09B 3/00 - Destruir resíduos sólidos ou transformar resíduos sólidos em algo útil ou inofensivo
B09B 5/00 - Operações não abrangidas por nenhuma outra subclasse ou por outro único grupo desta subclasse
<u>C22B - Produção ou refino de metais: pré-tratamento de matérias-primas</u>
C22B 7/00 - Processamento de matérias-primas que não sejam minérios, por ex. sucata, para produzir metais não ferrosos ou compostos dos mesmos
C22B 11/00 - Obtenção de metais nobres

O Sistema de Classificação CPC apresenta uma classe específica para novos desenvolvimentos tecnológicos, a classe Y. As subclasses CPC com maior recorrência nas patentes prospectadas foram Y02W (tecnologias de mitigação das mudanças climáticas relacionadas ao tratamento de água residual ou gestão de resíduos) e Y02P (tecnologias de mitigação das mudanças climáticas na produção ou processamento de bens) (Figura 4b).

5. Conclusão

A gestão e a reciclagem de REEE são desafios globais. O recente desenvolvimento tecnológico para a recuperação de materiais a partir de REEE é evidenciado pelo crescente número de depósito de patentes para a reciclagem, sobretudo nos últimos anos. A concentração de patentes em áreas de domínio tecnológico de engenharia química e metalurgia indica a utilização de técnicas de hidrometalurgia e metalurgia para a recuperação de metais a partir de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos. De acordo com o número de patentes depositadas, a China parece estar na vanguarda da inovação tecnológica para a reciclagem de REEE. Esse estudo apresentou o resultado da busca por patentes a partir de palavras-chave em títulos e resumos. Como sequência da pesquisa, uma segunda prospecção será realizada a partir dos códigos IPC e CPC identificados a partir da primeira busca com o objetivo de possibilitar uma análise mais completa da inovação no setor.

6. Agradecimentos

Agradeço à Lúcia Xavier, à equipe R3minare e Recuper3. Agradeço ao CNPq, pelo apoio financeiro em forma de concessão de bolsa (302164/2024-4) e ao CETEM pelo apoio tecnológico.

7. Referências Bibliográficas

BALDÉ, C.P., KUEHR, R., YAMAMOTO, T., MCDONALD, R., D'ANGELO, E., ALTHAF, BEL, G., DEUBZER, O., FERNANDEZ-CUBILLO, E., FORTI, V., GRAY, V., HERAT, S., HONDA, S., IATTONI, G., KHETRIWAL, D.S., CORTEMIGLIA, V.L.D., LOBUNTSOVA, Y., NNOROM, I., PRALAT, N., WAGNER, M. (2024). International Telecommunication Union (ITU) and United Nations Institute for Training and Research (UNITAR). 2024. **Global E-waste Monitor 2024**. Geneva/Bonn.

BRUSSELAERS, J., & GILLABEL, J. (2024). How circular is the European policy landscape?. *Circular Economy and Sustainability*, 1-27.

CASTRO, F. D., JÚNIOR, A. B. B., BASSIN, J. P., TENÓRIO, J., CUTAIA, L., VACCARI, M., & ESPINOSA, D. (2023). E-waste policies and implementation: a global perspective. In *Waste management and resource recycling in the developing world* (pp. 271-307). Elsevier.

de PAULO, A. F., de OLIVEIRA GRAEFF, C. F., & PORTO, G. S. (2023). Uncovering emerging photovoltaic technologies based on patent analysis. *World Patent Information*, 73, 102181.

DUTTA, D., RAUTELA, R., GUJJALA, L. K. S., KUNDU, D., SHARMA, P., TEMBHARE, M., & KUMAR, S. (2023).

A review on recovery processes of metals from E-waste: A green perspective. *Science of the Total Environment*, 859, 160391.

INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL (INPI). **Patentes**. Brasília, 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/inpi/pt-br/servicos/perguntas-frequentes/patentes> Acesso em: 14 ago 2024.

VASQUES, A. C. **Relatório técnico 83: reciclagem de metais no país**. Brasília: Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral, Ministério de Minas e Energia, 2009.

XAVIER, L. H., OTTONI, M., & ABREU, L. P. P. (2023). A comprehensive review of urban mining and the value recovery from e-waste materials. *Resources, Conservation and Recycling*, 190, 106840.

YANG, D., LEE, J., SONG, N. C., LEE, S., KIM, S., LEE, S., & CHOI, S. (2023). Patent analysis on green hydrogen technology for future promising technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(83), 32241-32260.

YIN, H., QU, Y., & JIA, H. (2024). Target setting and performance analysis: Promoting e-waste collection in China under the collection target responsibility models. *Journal of Environmental Management*, 356, 120652.

Avaliação da incorporação de halloysita modificada com óleo de copaíba em matriz de poli(ácido láctico) para obtenção de embalagens ativas

Evaluation of the incorporation of halloysite modified with copaiba oil in a poly(lactic acid) matrix to obtain active packaging

Luciana Neves Rodrigues

Bolsista PCI, Técnica em Química.

Anne Caroline da Silva Rocha

Bolsista PCI, Licenciada em Química, D. Sc.

Lívia Rodrigues de Menezes

Professora colaboradora, D. Sc.

Luiz Carlos Bertolino

Supervisor, Geólogo, D. Sc.

Resumo

Polímeros biodegradáveis, como o poli(ácido láctico) (PLA), são amplamente utilizados por sua degradação mais rápida, diminuindo impactos ambientais. Para melhorar suas propriedades e criar sistemas de embalagens ativas, diversas partículas têm sido incorporadas ao PLA. Com isso, compósitos poliméricos contendo halloysita e óleos essenciais apresentam-se como um tema relevante, devido principalmente às propriedades térmicas, mecânicas, elétricas e ópticas que podem apresentar. Assim, foram obtidos filmes compósitos poliméricos de PLA, a partir da técnica de casting com halloysita modificada com óleo de copaíba e sem modificação nas concentrações de 0,1%, 0,25% e 0,5%. Os sistemas foram caracterizados pelas técnicas de Difractometria de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). No que tange os resultados obtidos na técnica de DRX, verifica-se que a halloysita favorece a cristalização do PLA, e nos resultados de MEV observa-se a formação de uma morfologia irregular com a adição da halloysita.

Palavras-chave: polímeros biodegradáveis; halloysita; óleo de copaíba; embalagens ativas.

Abstract

Biodegradable polymers, such as poly(lactic acid) (PLA), are widely used due to their faster degradation, reducing environmental impacts. To improve their properties and create active packaging systems, several particles have been incorporated into PLA. Therefore, polymer composites containing halloysite and essential oils are a relevant topic, mainly due to the thermal, mechanical, electrical and optical properties that they can present. Thus, polymer composite films of PLA were obtained from the casting technique with halloysite modified with copaiba oil and without modification at concentrations of 0.1%, 0.25% and 0.5%. The systems were characterized by X-ray Diffractometry (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) techniques. Regarding the results obtained in the XRD technique, it is verified that halloysite favors the crystallization of PLA, and in the SEM results the formation of an irregular morphology is observed with the addition of halloysite.

Keywords: biodegradable polymers; halloysite; copaiba oil; active packaging.

1. Introdução

A demanda por alimentos de maior durabilidade para reduzir perdas econômicas, riscos à saúde e impactos ambientais tem impulsionado o uso de sistemas ativos de embalagens, que utilizam componentes bioativos para prolongar a vida útil dos produtos. Embalagens biodegradáveis utilizando polímeros, como o poli(ácido láctico) (PLA), são alternativas às convencionais, porém, apresentam limitações térmicas e mecânicas. No que tange a essas limitações, argilominerais como a halloysita são estudados devido às suas propriedades de alta resistência térmica e mecânica e propriedade de barreira associada a sua morfologia (Qingqing et al., 2021). Ainda, a incorporação de agentes ativos como os óleos essenciais (OEs), promovem propriedades antimicrobianas e antioxidantes que podem ser liberadas para a superfície do produto aumentando sua vida útil (Montes et al., 2013). Mediante a isto, compósitos poliméricos contendo halloysita e óleo de copaíba apresentam-se como um tema relevante, devido principalmente às propriedades térmicas, mecânicas, antioxidantes e ópticas que estes materiais podem apresentar.

2. Objetivos

Sintetizar um sistema ativo antioxidante de halloysita modificada com óleo de copaíba e dispersá-las em uma matriz polimérica de PLA, visando à obtenção de embalagens ativas alimentícias. A halloysita foi coletada no município de Paraíba do Sul/RJ, enquanto o óleo adquirido tem origem indígena, o que destaca o trabalho com foco em materiais regionais.

3. Material e Métodos

3.1. Materiais, Reagentes e Equipamentos

Halloysita (< 635 μ m); PLA 4340D da Nature Works; Clorofórmio P.A; Acetona P.A; Óleo de copaíba; Balança analítica; Placa agitadora; Sonicador de banho; Sonicador de ponteira; Liofilizador; Capela de exaustão e Ultrafreezer.

3.2. Métodos

3.2.1. Modificação da halloysita com óleo de copaíba

Pesou-se 2 g de halloysita e transferiu-se para um frasco Schott, acrescentando 50 mL de acetona P.A e uma barra magnética, submetendo-se à agitação por 30 min. Após, pesou-se 0,2 g de óleo de copaíba e agitou-se por mais 1 h. Em seguida, realizou-se a dispersão do sistema em ultrassom de banho 80W/30 min. O frasco foi vedado com papel alumínio com pequenos orifícios para completa evaporação da acetona por 5 dias. O sistema foi suspenso em 50 mL de água e posto no liofilizador para secagem.

3.2.2. Obtenção dos filmes poliméricos

Preparou-se os sistemas pela técnica de solvent casting. Para tal, adicionou-se as partículas de halloysita modificada (Halo M) nas concentrações de 0,1%, 0,25% e 0,5% em 30 mL de clorofórmio P.A, submetendo-as em dispersões de ultrassom respectivamente: banho 80W/30 min e ponteira 60W/60 s. Em seguida, adicionou-se 1,5 g de PLA ao sistema e submeteu-se a agitação magnética à temperatura ambiente por 60

min até a total solubilização do polímero. Após, verteu-se as soluções filmogênicas em placas de Petri e vedou-se com filme plástico de PVC por 168 h em capela à temperatura ambiente. Repetiu-se o procedimento com a halloysita sem modificação (Hallo).

4. Resultados e Discussão

4.1. Difratomia de Raios X (DRX)

A partir dos resultados obtidos nos difratogramas de DRX, Figura 1, verifica-se que a adição da halloysita em ambas as concentrações favorece a cristalização do PLA. Na concentração 0,1% observa-se que após a modificação com o óleo de copaíba não se verifica picos cristalinos o que pode ser um indício de uma melhor dispersão.

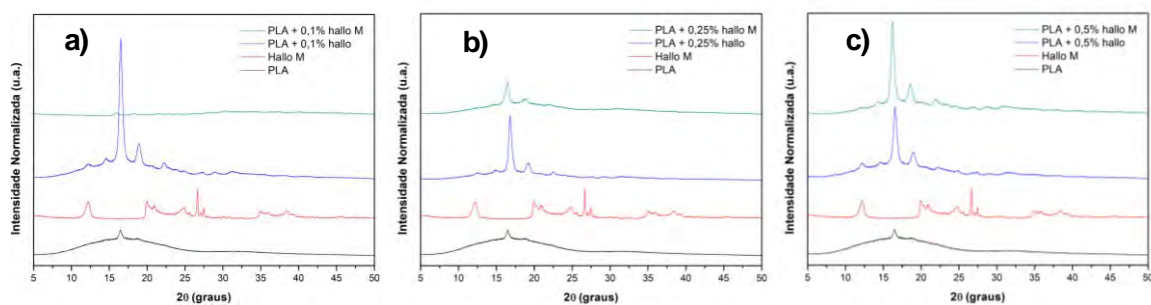


Figura 1: Difratomias de DRX dos sistemas compostos nas seguintes concentrações: (a) 0,1% (b) 0,25% (c) 0,5%.

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

No que tange aos resultados obtidos nas microscopias, Figura 2, observa-se que a adição da halloysita modificada ocasiona regiões de possíveis deslocamentos da halloysita podendo ser um indício de aglomeração do material. A diferença de rugosidade de superfície encontrada pode estar relacionada ao processo de secagem ou excesso de cristalização.

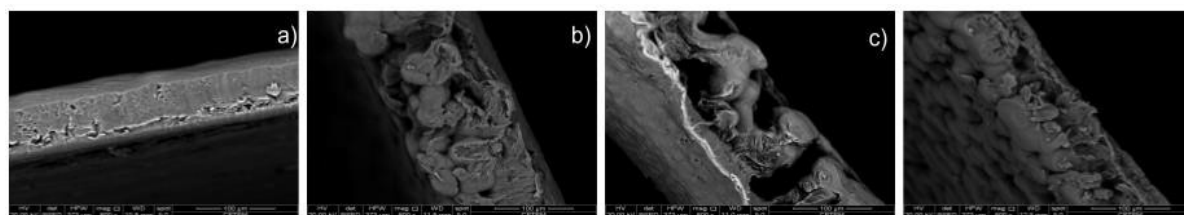


Figura 2: Imagens obtidas no MEV dos sistemas contendo PLA e halloysita modificada nas concentrações, (a) PLA puro, (b) PLA + 0,1% Hallo M, (c) PLA + 0,25% Hallo M, (d) PLA + 0,5% Hallo M.

4. Conclusão

Mediante os resultados obtidos, conclui-se que a adição de halloysita modificada com o óleo de copaíba na matriz de PLA oferece um caminho promissor para o desenvolvimento de embalagens ativas biodegradáveis, sendo uma alternativa viável e sustentável para minimizar os impactos ambientais dos resíduos de embalagens alimentícias.

5. Agradecimentos

Agradecemos ao CETEM e ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA) pela infraestrutura cedida para realização do projeto e ao CNPq pela bolsa concedida.

6. Referências Bibliográficas

LI, Q.; REN, T.; PERKINS, P.; HU, X.; WANG, X.. Applications of halloysite nanotubes in food packaging for improving film performance and food preservation. **Food Control**, 124, Elsevier Ltd. 2021. 107876.

MONTES, S.; NETA, L.; CRUZ, R. Óleos essenciais em embalagens para alimentos - Revisão de literatura de 2000 a 2012. IFRJ, **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**. v. 5. n. ½. p. 11. 2013.

Avaliação de diferentes espumantes na distribuição do tamanho de bolhas do processo de flotação por meio dos softwares ImageJ e Anglo Platinum Bubble Size - APBS

Evaluation of different frothers in the bubble size distribution on flotation process using ImageJ and Anglo Platinum Bubble Size - APBS software.

Luiz Felipe Alves dos Santos
Bolsista PCI, Eng. De Minas, B. Sc

Hudson Jean Bianchini Couto
Supervisor, Eng. Químico, D. Sc.

Resumo

Na flotação um dos principais reagentes utilizado é o espumante, desempenhando um papel vital na formação das bolhas, que separa o mineral de interesse, dos minerais de ganga sendo essencial uma boa distribuição de tamanho de bolhas, com minimização do efeito de coalescência, prejudicial ao processo. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar os espumantes MIBC, Senfroth 6005 (SF6005) e Senfroth 6010 (SF6010), quanto a distribuição do tamanho de bolhas, diâmetro médio de Sauter e, por consequência, determinação das suas respectivas concentrações críticas de coalescência, em sistema bifásico. Os testes foram realizados com uso de uma célula de flotação Maggotteaux FM100 e o Anglo Platinum Bubble Size, para todos os espumantes com uma concentração de 1%, e dosagens de 2, 5, 10, 20, 50 mg/L. Concluiu-se que as dosagens de 20 e 50 mg/L foram as que mais produziram bolhas em todos os espumantes para os dois softwares utilizados, o APBS não detectou bolhas nas duas primeiras faixas de diâmetros, diferente do *ImageJ*. A CCC do MIBC foi de 12,8 mg/L, a do SF6005 foi de 14,5 mg/L enquanto a do SF6010 foi de 11,4 mg/L.

Palavras-chave: Bolhas; espumantes; diâmetro; distribuição; CCC.

Abstract

In flotation, one of the main reagents used is the frothers, which plays a vital role in bubble formation that separates the mineral of interest from the gangue minerals. Bubbles are essential to the flotation stage, and we understand the importance of having a good distribution of bubble sizes and preventing them from coalescing, as this can hinder the process. Therefore, the objective of this study was to evaluate the frothers MIBC, Senfroth 6005 (SF6005), and Senfroth 6010 (SF6010) regarding bubble size distribution and average Sauter diameter, and consequently determine their respective critical coalescence concentrations in a two-phase system. Tests were conducted using a Magotteaux FM100 flotation cell and Anglo Platinum Bubble Size software, with all frothers tested at a concentration of 1% for dosages of 2, 5, 10, 20, and 50 mg/L. It was concluded that the dosages of 20 and 50 mg/L produced the most bubbles in all frothers for both software programs used; APBS did not detect bubbles in the first two diameter ranges, unlike *ImageJ*. The critical coalescence concentration (CCC) of MIBC was 12.8 mg/L, for SF6005 it was 14.5 mg/L, and for SF6010 it was 11.4 mg/L.

Key words: Bubbles; sparkling wines; diameter; distribution; CCC.

1. Introdução

Para Baltar (2021), a flotação é uma técnica de concentração de minérios, fundamentada na separação de minerais com características superficiais diferentes. Tal capacidade de alterar a superfície de um mineral é realizada com o uso de reagentes, mais especificamente o coletor, uma vez que o mineral esteja hidrofobizado e por meio do uso de espumantes, é possível fazer com que o conjunto bolha/partícula seja coletado havendo, assim, a separação de fato.

Os espumantes são compostos orgânicos heteropolares com uma grande afinidade pela água, tendo suas propriedades aumentadas a medida em que o comprimento da cadeia também aumenta, porém, dentro de um limite. Diferentemente dos coletores que adsorvem na interface sólido/líquido, o espumante adsorve preferencialmente na interface líquido/gás (Baltar, 2021; Pawliszak *et al.*, (2024)), reduzindo a tensão superficial, provendo estabilidade as bolhas produzidas e diminuindo a coalescência (SRDJAN, 2007). Afetando assim, o tamanho das bolhas. Outro fator que afeta o tamanho das bolhas é a concentração do espumante. À medida em que se aumenta sua concentração, o diâmetro das bolhas diminui até um ponto em que a concentração do espumante não tem mais efeito sobre o diâmetro. Essa diminuição passa a ser consequência do processo de quebra que ocorre próximo ao impelidor (GRAU; LASKOWSKI e HEISKANEM (2005)) Uma vez que a concentração do espumante não afeta mais o tamanho da bolha, não há necessidade de usá-lo excessivamente, evitando assim custos e desperdício de reagentes. Outra variável importante além da rotação é vazão de ar, que, na medida em que se aumenta a vazão de ar, faz com que o diâmetro das bolhas aumente, como observado por Gorain, Franzidis e Manlapig (1995).

Bolhas menores afetam significativamente a flotação, sobretudo de partículas finas, pois, aumentam a área superficial, aumentando assim a probabilidade de contato bolha/partícula (REAY, 1973). Ahmed e Jameson (1985) estabeleceram a dependência que a constante cinética de flotação tem com o diâmetro de bolha, sendo esta inversamente proporcional ao tamanho da bolha, e o tempo para a formação do agregado bolha/partícula é consideravelmente menor quando as bolhas são menores como foi observado por Gu *et al.* (2003). Como relatado as bolhas menores apresentam uma série de vantagens, porém, bolhas menores apresentam uma menor capacidade de carregamento e uma menor velocidade de ascensão, podendo ser levada pelo fluxo na célula, sendo necessário uma boa distribuição de bolhas para uma flotação efetiva.

Diversas são as técnicas utilizadas para se determinar o tamanho de bolhas, destacando-se método óptico com tubo capilar e métodos baseados em capturas de imagens com visor externo, combinados com processamento de imagens por softwares.

O diâmetro médio de Sauter (D_{32}) é uma importante medida nos ensaios de distribuição de tamanho de bolhas que representa uma medida eficaz do tamanho de partículas (ou bolhas) em uma coleção, que leva em consideração tanto o volume como a área de superfície (KOWALCZUK e DRZYMALA (2016)).

Portanto, entender como o diâmetro de bolhas se relaciona com a vazão de ar e a rotação e como concentração de espumante afeta o diâmetro e a distribuição das bolhas é fundamental para um processo de flotação efetivo.

2. Objetivos

Determinar a concentração crítica de coalescência dos espumantes MIBC, Senfroth 6005 e Senfroth 6010 e avaliar os espumantes quanto a distribuição do tamanho de bolhas e ao diâmetro médio de Sauter para um sistema bifásico de flotação.

3. Material e Métodos

Os reagentes utilizados foram três espumantes, sendo eles: O metil isobutil carbinol (MIBC), e os espumantes comerciais denominados Senfroth 6005 e senfroth 6010, nas dosagens de 2, 5, 10, 20 e 50 mg/L.

A realização dos ensaios consistiu em avaliar as dosagens já mencionadas para os três espumantes. Os ensaios foram realizados nas instalações do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), sendo utilizada a célula de flotação *magotteaux*. Modelo FM1000, equipada com uma cuba de acrílico com capacidade para 3 litros. Para a captura e análises das bolhas utilizou-se o *Anglo Platinum Bubble size* (APBS), acoplado a este uma câmera digital Canon, modelo Powershot S95. Cada teste foi realizado com pelo menos 3 imagens obtidas de forma contínua com intervalos de tempo de cerca de 3s. O processamento das imagens é realizado através do *software ImageJ* e APBS, sendo um software de código livre e outro pago que acompanha o equipamento de mesmo nome, respectivamente.

4. Resultados e Discussão

Definido os parâmetros operacionais, rotação de 1000 RPM e vazão de 2 L/min foi realizado a varredura das concentrações dos espumantes, o MIBC como mostra a Figura 1, apresenta uma distribuição feita pelo APBS na qual a maior quantidade de bolhas ocorre na faixa de 0,354 a 0,5 mm para a dosagem de 50 mg/L, já para a distribuição realizada pelo *ImageJ* a dosagem de 20 mg/L se destaca apresentando maior quantidade de bolhas na faixa de 0,177 a 0,25 mm, nota-se que o a distribuição realizada pelo *ImageJ* apresenta bolhas de diâmetros menores enquanto que a distribuição realizada pelo APBS detectou mais bolhas de forma geral.

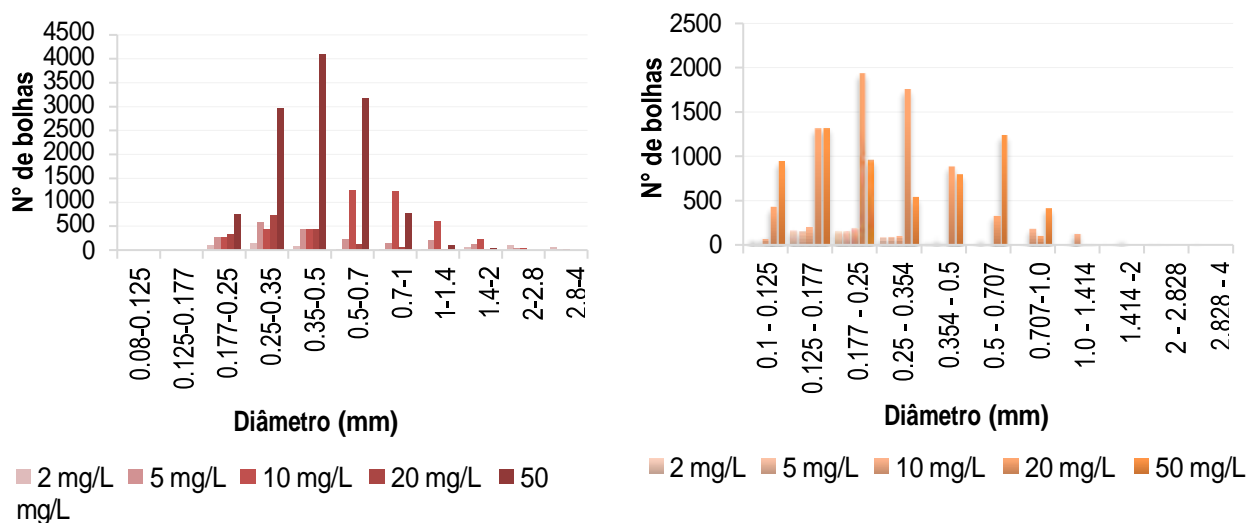


Figura 1. Distribuição do tamanho de bolhas para o MIBC processadas pelo *software* APBS e *ImageJ*, respectivamente.

A Figura 2 apresenta o diâmetro médio de Sauter para o espumante MIBC para as concentrações testadas. Nota-se que o D_{32} diminui à medida que se aumenta a concentração, apresentando valores 2,56 mm a 0,53 mm para 2 e 50 mg/L, respectivamente. As dosagens intermediárias 5, 10 e 20 mg/L obtiveram resultados de 1,44, 1,09 e 0,63, nesta ordem. Usando o modelo de Laskowski (2003) e traçando retas pelo método dos mínimos quadrados foi possível determinar a concentração crítica de coalescência (CCC) para o MIBC nas condições testadas, com valor de 12,8 mg/L, percebe-se que a partir disso a variação do D_{32} é mínima.

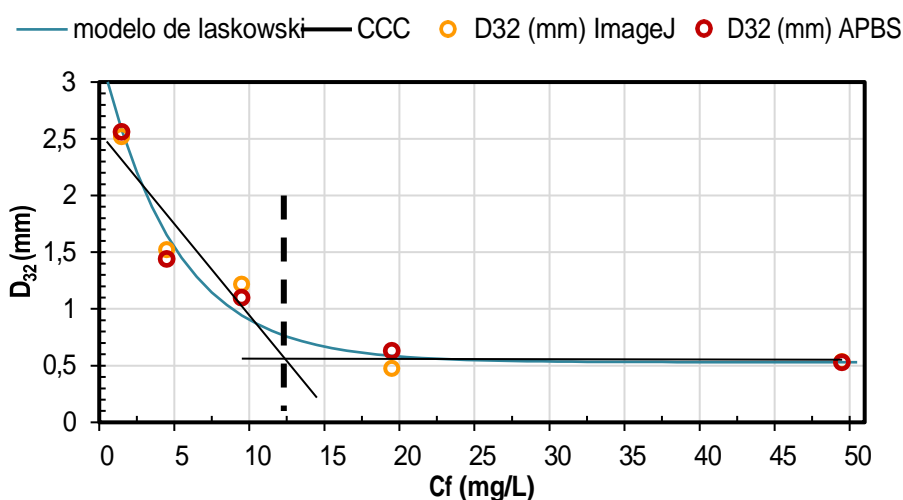


Figura 2. Determinação da CCC para o MIBC.

A varredura das concentrações do Senfroth 6005 (Figura 3), mostrou uma superioridade de bolhas detectadas pelo APBS de forma geral, com maior quantidade de bolhas nas faixas intermediárias, para as dosagens de 20 e

50 mg/L, nota-se, também bolhas de diâmetros maiores porém, em quantidade bem menores nas faixas de diâmetros maiores, diferentemente do APBS, o *ImageJ* tem sua distribuição mais deslocada para a esquerda, o que representa bolhas de diâmetros menores, sendo a maior quantidade de bolhas na faixa 0,5 a 0,707 mm para a dosagem 50 mg/L, seguida da faixa de 0,354 a 0,5, também para a dosagem de 50 mg/L, as demais dosagens produziram abaixo de 500 bolhas.

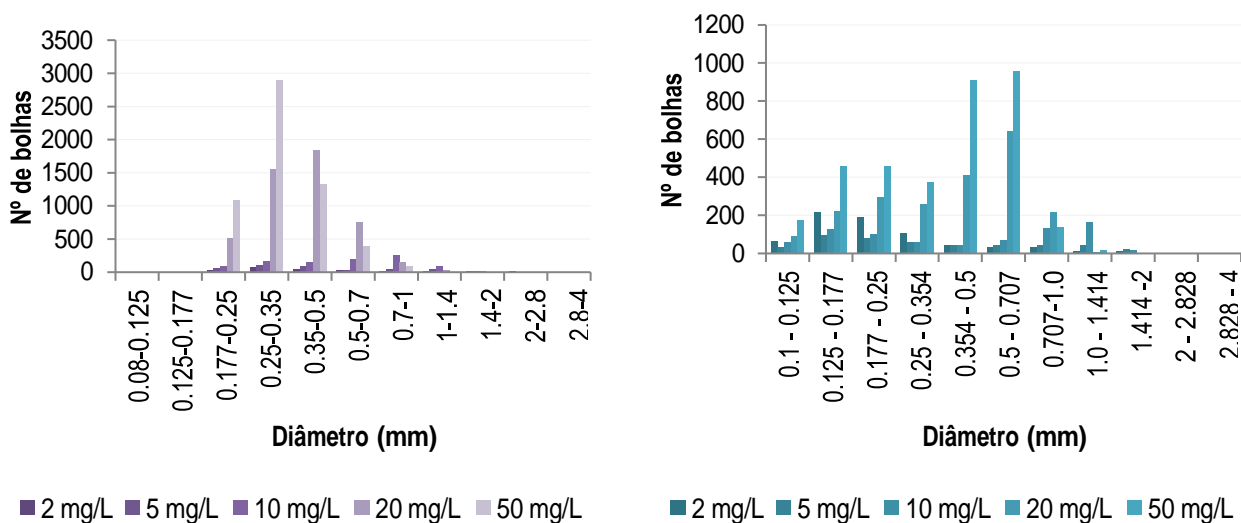


Figura 3. Distribuição do tamanho de bolhas para o Senfroth 6005 processadas pelo *software* APBS e *ImageJ*, respectivamente.

O diâmetro médio de Sauter para o Senfroth 6005, exibido na Figura 4, apresenta variação de 1,6 mm, 1,3 mm, 1,0 mm, 0,52 mm e 0,47 mm, para as dosagens de 2, 5, 10, 20 e 50 mg/L. Enquanto que a CCC foi determinada na concentração de 14,5 mg/L, nota-se, também uma distancias dos valores de D₃₂ nas concentrações de 2, 5 e 10 mg/L, isso pode ser justificado pela quantidade de bolhas detectada por cada *software* nessa concentração.

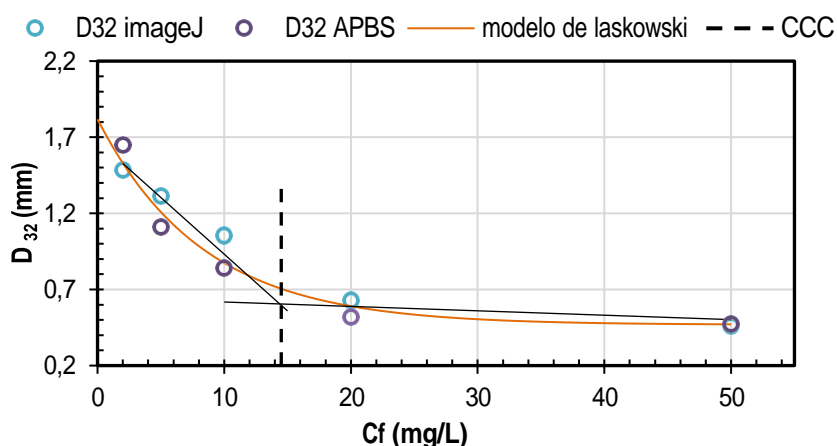


Figura 4. Determinação da CCC para o Senfroth 6005.

A distribuição de bolhas para o Senfroth 6010 (Figura 5), feita pelo *ImageJ*, mostra que a faixa de diâmetro que mais possui bolha é a de 0,125 a 0,177 mm, seguido da terceira faixa (0,177 a 0,25), para as dosagens de 50 e

20 mg/L, produzindo acima de 2000 bolhas, enquanto que o APBS detectou maior quantidade de bolhas em faixas de tamanho intermediárias (0,25 - 0,5 mm), novamente para dosagens mais altas.

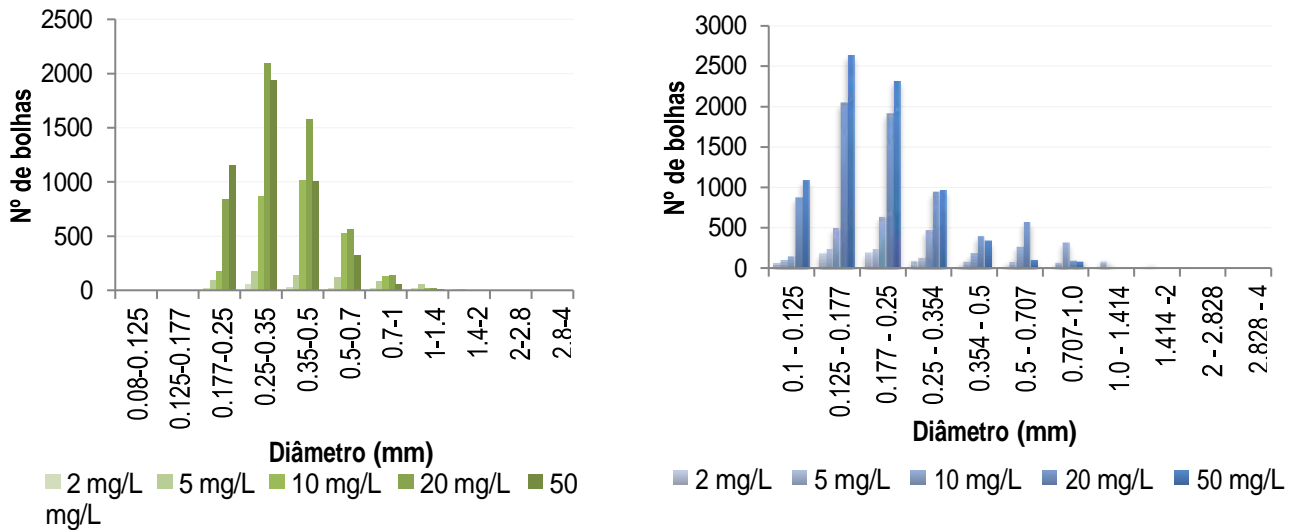


Figura 5. Distribuição do tamanho de bolhas para o Senfroth 6010 processadas pelo *software* APBS e *ImageJ*, respectivamente.

O diâmetro médio de Sauter obtido (Figura 6) apresenta valores de 1,27 mm a 0,4 mm, para 2 e 50 mg/L, respectivamente, com dosagens intermediárias com valores de 1,09 mm, 0,58 mm e 0,48 mm, para 5, 10 e 20 mg/L, nesta ordem. A CCC deste espumante foi determinada em 11,4 mg/L.

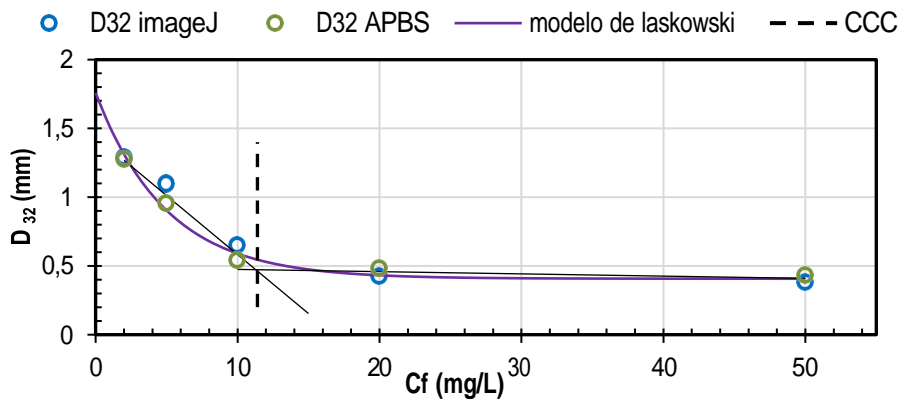


Figura 4. Determinação da CCC para o Senfroth 6010.

5. Conclusão

Conclui-se, por meio dos ensaios preliminares, que a rotação ideal para os testes foi de 1000 RPM e a vazão de ar de 2 L/min. Analisando a distribuição dos 3 espumantes, realizada pelo software APBS elas apresentam um comportamento bem similar com o pico de detecção de bolhas na faixa de 0,25 a 0,354 mm com a excessão do MIBC no qual o pico de detecção de bolha foi na faixa de 0,354 – 0,5 mm. Enquanto que, as distribuições realizadas pelo *ImageJ* apresentam mais diferentes formatos de um espumante para outro, sendo as faixas com maior quantidade de bolhas distintas, com a faixa de 0,177 – 0,25 para o MIBC, 0,5 – 0,707 para o senfroth 6005 e 0,125 – 0,177 para o senfroth 6010. Quanto ao diâmetro médio de Sauter, MIBC apresentou os maiores diâmetros para toda as concentrações, quanto a CCC o maior valor foi para SF6005 (14,5 mg/L), seguido pelo MIBC (12,8 mg/L) e em seguida pelo SF6010 com (11,4 mg/L). O valor mais alto para o SF6005 pode ser a baixa produção de bolhas nas faixas de diâmetro menores. Como trabalhos futuros pretende-se investigar o comportamento dos espumantes em sistemas trifásicos, com variação da porcentagem de sólidos e realização de testes em coluna de flotação.

6. Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao CNPq pela bolsa concedida, ao centro de tecnologia mineral (CETEM) pela infraestrutura, ao Dr. Hudson Couto e a todos os bolsistas que direta ou indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho.

7. Referências Bibliográficas

AHMED, N.; JAMESON, G. J. The effect of bubble size on the rate of flotation of fine particles. **International journal of mineral processing**, v. 14, n. 3, p. 195-215, 1985.

BALTAR, Carlos Adolfo Magalhães. Flotação: em nova abordagem. **Recife: Ed. UFPE**, p. 537, 2021.

GORAIN, B. K.; FRANZIDIS, J.-P.; MANLAPIG, E. V. Studies on impeller type, impeller speed and air flow rate in an industrial scale flotation cell—Part 1: Effect on bubble size distribution. **Minerals Engineering**, v. 8, n. 6, p. 615- 635, 1995.

GRAU, Rodrigo A.; LASKOWSKI, Janusz S.; HEISKANEN, Kari. Effect of frothers on bubble size. **International Journal of Mineral Processing**, v. 76, n. 4, p. 225-233, 2005.

GU, Guoxing et al. A novel experimental technique to study single bubble-bitumen attachment in flotation. **International Journal of Mineral Processing**, v. 74, n. 1-4, p. 15-29, 2004.

KOWALCZUK, Przemyslaw B.; DRZYMALA, Jan. Physical meaning of the Sauter mean diameter of spherical particulate matter. **Particulate Science and Technology**, v. 34, n. 6, p. 645-647, 2016.

LASKOWSKI JS. Fundamental properties of flotation frothers. In: Lorenzen L, Bradshaw DJ. Proceedings 22nd Int. Mineral Processing Congress. Cape Town; 2003. p. 788-797.

PAWLISZAK, Piotr et al. Frothers in flotation: A review of performance and function in the context of chemical classification. **Minerals Engineering**, v. 207, p. 108567, 2024.

REAY, David. Removal of fine particles from water by dispersed air flotation. 1973. SRDJAN, M. Bulatovic. Handbook of Flotation Reagents Chemistry, Theory and Practice: Flotation of Sulfide Ores. **Elsevier Science & Technology Books**, 2007.

Avaliação da absorção de água e métodos de medição no Gnaiss Facoidal: a primeira “Pedra do Patrimônio” brasileira

Water absorption and measurement methods evaluation for the Facoidal Gneiss: the first Brazilian IUGS-Heritage Stone

Marcelle Lemos Amorim de Cerqueda
Bolsista PCI, Geóloga, D.Sc.

Nuria Fernández Castro
Supervisora, Engenheira de Minas, D.Sc.

Resumo

A presença de água é o principal fator de degradação da pedra na construção. No presente estudo, foram investigadas propriedades hidráulicas de amostras sãs e alteradas de Gnaiss Facoidal de cantarias da Santa Casa de Misericórdia, mediante a determinação da densidade aparente, porosidade aparente e absorção d'água, a determinação do coeficiente de absorção capilar, a absorção de água pelo método do tubo de Karsten e pelo método da esponja de contato, esse com diferentes formas de aplicação e tempos de contato. Obtiveram-se dados de um amplo intervalo que refletem o aumento da absorção com a degradação para todos os métodos utilizados. Verificou-se que a posição da esponja não afeta significativamente o resultado e que o tempo de contato de 90 segundos é adequado para o Gnaiss Facoidal, sendo este método mais apropriado quando a pedra não estiver muito deteriorada e o do tubo de Karsten no caso contrário. Os resultados dos diferentes métodos apresentaram melhores correlações entre si para o grupo das amostras alteradas, exceto os da esponja de contato.

Palavras-chave: Degradação da pedra; Propriedades Hidráulicas; Métodos *in loco*.

Abstract

Water is the main factor in building-stone decay. In this study, hydraulic properties of Facoidal Gneiss masonry from Santa Casa da Misericórdia were investigated through the determination of the apparent density, apparent porosity and water absorption, the capillary absorption coefficient, the water absorption by the Karsten tube method and by the contact sponge method, this one with different forms of application and contact times. The obtained data encompass a wide range and reflect the increase in absorption with degradation for all methods used. It was found that the position of the sponge does not significantly affect the result and that the contact time of 90 seconds is adequate for Facoidal Gneiss, this method being more appropriate when the stone is sound or slightly weathered and that of the Karsten tube in the opposite case. The results of the different methods correlate better in the weathered samples group, except for the contact sponge method results.

Key words: Stone decay; Hydraulic Properties; *In situ* Methods.

1. Introdução

O processo de alteração da rocha na construção (pedra) é acelerado pela exposição a condições ambientais diferentes daquelas em que se encontrava no ambiente natural, bem como às novas solicitações de uso nas edificações. A interação da água com a rocha, nas suas várias formas (chuva, névoa, umidade relativa do ar e outras), é considerada um dos mais importantes agentes deletérios (Vidal et al., 2014).

A percolação de água na pedra pode ocasionar alterações como formação de fissuras e rupturas devido a tensões geradas pela cristalização de sais higroscópicos nos poros ou pelo congelamento da água em climas frios; químicas pelas reações entre os minerais da rocha e os sais dissolvidos na água; e de ambos os tipos pela ação biológica, pois a umidade na pedra a torna substrato favorável para o crescimento de bactérias, fungos, líquens ou algas (Karagiannis et al, 2016). A principal manifestação da deterioração da pedra é o aumento da sua porosidade e, em consequência da sua capacidade de absorção d'água. Conforme Sass e Viles (2022), nas edificações, os mecanismos de entrada da água na pedra são: absorção, quando permanece em contato com esse líquido por tempo suficiente (p.ex. fundação abaixo do nível freático ou inundações), capilaridade, quando se estabelece um gradiente de umidade relativa entre a superfície e os capilares (p. ex. umidade na base do edifício ou chuva); e sorção de vapor pela condensação do vapor atmosférico na superfície da pedra, sendo a capilaridade ascendente um dos mecanismos mais deletérios.

A susceptibilidade da pedra à entrada de água pode ser avaliada por diversos métodos aplicados em laboratório e *in loco*. Em laboratório, costumam-se determinar a porosidade e a absorção de água à pressão atmosférica, a absorção de água por capilaridade e *in loco* pode se medir a absorção de água pelo tubo de Karsten e pelo método da esponja de contato, este último recentemente introduzido no Brasil, requerendo mais estudos (Castro, 2024).

Quando se trata de construções do patrimônio cultural, a seleção e a aplicação dos métodos para avaliar as propriedades hidráulicas torna-se uma tarefa complexa pois as análises não podem alterar as características originais da pedra, tampouco ser efetuada a coleta de amostras, logo, os ensaios precisam ser não destrutivos e aplicados *in loco*. O principal desafio do uso desses métodos é a comparação dos resultados obtidos com os daqueles executados em laboratório com amostras da mesma rocha, sãs ou alteradas artificialmente, já que as propriedades dessas amostras não refletem a realidade da pedra no monumento que tem sua própria história de alteração pela interação com outros elementos do sistema construtivo e com o ambiente, bem como pelos tratamentos de limpeza ou produtos de conservação nela aplicados (Saas e Viles, 2022).

No Rio de Janeiro, a rocha mais utilizada no patrimônio construído é o Gnaisse Facoidal, rocha característica da Suíte Rio de Janeiro, formada durante o orógeno desenvolvido pelas convergências litosféricas que atuaram entre o Neoproterozóico e o Cambro-Ordoviciano (Heilbron et al., 2016). Trata-se de um ortognaisse grosso bem foliado, apresentando uma estrutura oftálmica (*augen*) dada por megacristais de microclina com formas amendoadas (3 a 5 cm) em matriz granítica rica em biotita (Valeriano et al., 2012).

O Gnaiss Facoidal aflora em grande extensão nas cidades do Rio de Janeiro e Niterói, motivo pelo qual foi a principal pedra de construção dessas cidades entre os séculos XVI e XX (Castro, 2021). Sua grande presença no patrimônio natural (Pão de Açúcar, Corcovado e outros morros) e no cultural deu-lhe o apelido da “mais carioca das rochas” (Mansur et al. 2008) e, recentemente, a designação Pedra do Patrimônio (*IUGS-Heritage Stone*) pela União Internacional de Ciências Geológicas. A designação visa divulgar, seguindo uma norma geológica internacional, aquelas rochas com significância para o Patrimônio Cultural Mundial como, por exemplo, o Mármore Carrara ou o Calcário Lioz que fazem parte, junto com o Gnaiss Facoidal, da lista das primeiras 55 Pedras do Patrimônio da IUGS (Ehling et al., 2024).

A demolição de um dos prédios anexos da Santa Casa de Misericórdia, o Pavilhão Paulo César, de início do século XX, permitiu a doação de cantarias de Gnaiss Facoidal para o CETEM, a pedido o IPHAN, para serem utilizadas em estudos científicos que auxiliem na conservação do patrimônio. A disponibilidade de material, forneceu uma oportunidade para investigar propriedades hidráulicas dessa rocha e aprofundar no estudo da aplicabilidade dos métodos não destrutivos *in loco*, estudo necessário para o embasamento científico de tomadas de decisões quanto a medidas para mitigar ou sanar possíveis processos de deterioração da primeira Pedra do Patrimônio Mundial brasileira.

2. Objetivos

A pesquisa teve como objetivo investigar propriedades hidráulicas do Gnaiss Facoidal por diversos métodos de medição de absorção d'água avaliando sua aplicabilidade.

3. Material e Métodos

Foram utilizadas 48 amostras cúbicas (5 cm³) de Gnaiss Facoidal, cortadas do interior das cantarias de demolição da Santa Casa de Misericórdia, consideradas como sãs. As mostras foram caracterizadas macroscopicamente, a olho nu e com o auxílio de uma lupa binocular, identificando o estado de fissuração e modificações cromáticas que evidenciassem alterações dos minerais, de acordo à Frascá (2003), permitindo a escolha das faces mais propícias a absorção de água. A seguir, foi realizada a caracterização das amostras quanto a propriedades de absorção de água, determinando-se a densidade aparente, porosidade aparente e absorção d'água segundo a norma 15845-2 (ABNT, 2015), o coeficiente de absorção de água por capilaridade conforme a EN 15801 (DIN, 2009), a absorção de água pelo método do tubo de Karsten adaptando a EN 16302 (CEN, 2013) para um tempo máximo de 1 hora de ensaio, e a absorção de água pelo método da esponja de contato pelo EN 17655 (BSI, 2022). Esse ensaio foi executado quatro vezes em cada corpo de prova para determinar a influência do posicionamento da esponja (horizontal apoiando o corpo de prova na esponja, método de laboratório, ou vertical, pressionando a esponja contra o corpo de prova, método necessário nas medições em monumentos) e do tempo de contato de 60 ou 90 segundos predeterminados como os que fornecem resultados mais consistentes para o Gnaiss Facoidal (Castro, 2024). Complementarmente, foi determinada a dureza superficial Leeb, com equipamento Equotip 3, da Proceq, adaptando a norma A956-12 (ASTM, 2017) para as 60 medições de Wilhelm et al. (2016). Após a

caracterização inicial, 24 corpos de prova foram alterados termicamente a diferentes temperaturas e tempos de exposição, conforme descrito em (Mello et al., 2024) repetindo-se os ensaios de caracterização. Os dados foram tratados e analisados com planilhas de cálculo [®]Microsoft Excel e o software Tibco [®]Statistica v.14.

4. Resultados e Discussão

A amostra de Gnaiss Facoidal utilizada apresenta textura porfiroblástica. É composta por, aproximadamente, 70% de feldspatos, de 2 a mais de 5 cm, esbranquiçados a róseos, geminados, com algumas microfissuras, 18% de quartzo, 10% de biotita e 2% de granada arredondada com até 0,5 mm de diâmetro, de cor avermelhada a acastanhada. Os corpos de prova alterados artificialmente apresentam modificações variáveis de acordo às temperaturas aplicadas como fissuras e fraturas intergranulares e desagregação superficial, aumento das microfissuras e esmaecimento da cor nos feldspatos, surgimento de fissuras no quartzo, mudanças na coloração da biotita e da granada, com perdas pontuais deste último mineral. Essas observações indicam que dentre as amostras consideradas sãs, encontram-se várias em grau incipiente de alteração e que a maioria das alteradas estão mais degradadas do que normalmente encontrado nos monumentos.

Os resultados dos ensaios realizados, corroboram essas observações, com valor máximo de porosidade, nas amostras sãs de 1,76 %, sendo o considerado padrão inferior a 0,7 % (Gimenez, 2018; Castro, 2024), e valores de até 7,12% para as alteradas. O coeficiente de absorção por capilaridade do grupo 'são' foi também maior que os de outras rochas semelhantes (Frasca, 2003; Silva, 2022), provavelmente devido às microfissuras observadas. As distribuições de frequência dos resultados mostraram a necessidade de realizar as análises estatísticas com base na alteração da rocha, separando o grupo de medições em rochas sãs do das alteradas (Tabela 1).

Tabela 1. Resultados da caracterização das amostras analisadas.

	ρ (kg/m ³)					η (%)					α (%)					CA (kg/m ² vs)				
	N	μ	σ	Mín.	Máx.	N	μ	σ	Mín.	Máx.	N	μ	σ	Mín.	Máx.	N	μ	σ	Mín.	Máx.
GT	72	2.602	77	2.415	2.742	72	2,39	2,05	0,25	7,12	72	0,94	0,84	0,10	2,91	72	0,09	0,11	0,01	0,42
GS	48	2.651	22	2.603	2.742	48	1,04	0,34	0,25	1,76	48	0,39	0,13	0,10	0,67	48	0,03	0,03	0,01	0,21
GA	24	2.506	54	2.415	2.592	24	5,09	1,13	2,89	7,12	24	2,04	0,49	1,11	2,91	24	0,22	0,09	0,06	0,42

	W_a (mg/cm ² .min)					W_{90} (mg/cm ² .min)					HLD				
	N	μ	σ	Mín.	Máx.	N	μ	σ	Mín.	Máx.	N	μ	σ	Mín.	Máx.
GT	72	48,72	68,32	0,12	184,75	48	205,46	228,65	33,00	766,67	2.880	549	166	142	906
GS	48	3,01	1,45	0,12	6,58	24	13,42	13,24	0,33	44,67	1.920	695	102	195	906
GA	24	140,13	36,39	45,79	184,75	24	397,50	172,31	140,00	766,67	960	402	69	142	608

GT = Grupo total (todas as amostras); GS = Amostras sem alterar (sã); GA = Amostras alteradas; Qtde. = Corpos de prova; N = Número de medições; μ = Média; σ = Desvio padrão; Mín. = Valor mínimo; Máx. = Valor máximo; ρ = Densidade aparente; η = Porosidade aparente; α = Absorção de água à pressão atmosférica; CA = Coeficiente de absorção por capilaridade; W_a = Absorção pela Esponja Vertical (90 s); W_{90} = Absorção pelo tubo de Karsten (90 s); HLD = Dureza Leeb (sonda tipo D)

A comparação de aplicação do método da esponja (posições horizontal e vertical e tempos de 60 e 90 segundos) apresentou resultados mais consistentes para o tempo de 90 segundos, com menor dispersão. O contato de 60 segundos gerou valores maiores em todos os casos e mais dispersos, representativo da absorção no início, já que no primeiro contato o gradiente de umidade é maior. Não se obteve diferença estatisticamente significativa entre a posição horizontal e a vertical. Isto indica que as medições em paredes de monumentos e no laboratório são comparáveis. Por questão de clareza, na Tabela 1, apresenta-se apenas o resultado da esponja vertical com 90 segundos de contato.

Como esperado, os valores da absorção de água obtidos nos ensaios, aumentaram com a alteração, enquanto o valor da dureza superficial, medida de resistência, diminuiu. Os resultados das medições de absorção não são diretamente comparáveis, já que os fenômenos envolvidos em cada tipo de ensaio são diferentes. Por exemplo, o valor da absorção pelo tubo de Karsten, calculado para 90 segundos para facilitar a comparação com a esponja, é muito superior ao dessa última. O tubo de Karsten foi desenhado para simular o efeito da água da chuva com vento em paredes de edificações e o ingresso da água na pedra também ocorre por permeabilidade.

No intuito de comparar os resultados dos ensaios realizados foram analisadas possíveis correlações por regressão linear. Para o grupo das amostras alteradas, todas as medições apresentaram correlação entre si, mesmo que fraca. Obteve-se uma boa correlação ($r = 0,81$) entre a porosidade e a absorção por capilaridade, como esperado, pois, a segunda depende da primeira e do tamanho e distribuição dos poros. No entanto, para as amostras sãs não se verificou correlação entre essas variáveis, em concordância com a observação de Frascá (2003) de que o ensaio de absorção por capilaridade não é adequado para rochas com porosidade inferior a 1%. Por outro lado, sim encontrou-se correlação positiva ($r = 0,6 - 0,75$) entre a absorção por capilaridade e as medições da esponja nas diferentes condições de aplicação, mas não com as do tubo de Karsten. Já para as amostras alteradas encontrou-se uma correlação positiva entre a absorção por capilaridade e o tubo de Karsten ($r = 0,77$). Os resultados são condizentes com as recomendações de que o método da esponja é mais adequado para o Gnaiss Facoidal pouco alterado, com baixa absorção e o do tubo de Karsten para essa pedra quando se encontra mais alterada (Castro, 2024).

Quanto à dureza superficial Leeb, que foi incluída neste estudo por ter sido considerada boa estimadora do grau de degradação das rochas (Wilhem et al., 2016), foi apenas observada a tendência à sua diminuição com o aumento dos valores de absorção de água com todos os métodos testados.

5. Conclusão

O presente estudo gerou valores de ensaios de absorção de água no Gnaiss Facoidal, abrangendo um amplo intervalo, que servem de referência para futuras análises em monumentos. Comprovou-se que a posição da esponja de contato para medição da absorção capilar inicial não afeta o resultado obtido, sendo assim comparáveis os resultados *in loco* e no laboratório. Recomenda-se que, nas análises investigativas da percolação de água no Gnaiss Facoidal em monumentos, sejam utilizados o método da esponja com 90

segundos de contato para a absorção capilar da rocha sendo esta sã e o método do Karsten para as rochas mais alteradas.

Será ainda necessário complementar o estudo com mais amostras com grau de degradação intermediário (porosidade de 1,5% a 3%) para que o grupo total seja representativo de todos os estágios de alteração possíveis e as correlações aqui apontadas entre os resultados dos métodos possam ser verificadas.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro, ao CETEM pela infraestrutura, ao Roberto Carlos Ribeiro, a Rosana Coppedê e a toda equipe do LACON pelo apoio técnico-científico durante o estudo.

7. Referências Bibliográficas

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAS **ASTM. A956-12**, Standard Test Method for Leeb Hardness Testing of Steel Products. 2017. 12p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15845-2**. Rochas para Revestimento Parte: Determinação da Densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água. Rio de Janeiro. 2010. 4p.

BRITISH STANDARDS INSTITUTION. **BS EN 17655**. Conservation of cultural heritage - Determination of water absorption by contact sponge method. British Standards Limited, Londres. 2022. 13p.

CASTRO, N.F. **Pedras do Patrimônio da Cidade do Rio de Janeiro e Métodos de Diagnóstico para sua Conservação**. 2024. 283 p. Tese (Doutorado)-Programa de Pós-graduação em Geologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (Brasil).

CASTRO, N.F., MANSUR, K.L., FRASCÁ, M.H.B.O.; SILVA, R.E.C. 2021, 'A heritage stone of Rio de Janeiro (Brazil): the Facoidal gneiss', **Episodes**, v. 44, no. 1, pp. 59-74, 2021. <https://doi.org/10.18814/epiugs/2020/0200s13>.

DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG. **DIN EN 15801** Conservation of cultural property. Test methods. Determination of water absorption by capillarity, Beuth Verlag GmbH, Berlim.2009, 11 p.

EHLING, A., KAUR, G., JACKSON, P. N. W., CASSAR, J., DEL LAMA, E. A., HELDAL, T. The first 55 IUGS Heritage Stones. IUGS Subcomission on Heritage Stones, 2024.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION – CEN. **EN 15801**. Conservation of cultural property - Test methods – Determination of water absorption by capillarly. 2009. 11 p.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION – CEN. **EN 16302**. Test Methods. Measurement of water absorption by pipe method. European Standard. 2013. 15 p.

FRASCÁ, M.H.B.O. **Estudos Experimentais de Alteração Acelerada em Rochas Graníticas para Revestimento**. Instituto de Geociências. 2003. 263 p. Tese (Doutorado) Universidade de São Paulo. São Paulo (Brasil).

GIMENEZ, A.M.S. **Susceptibilidade experimental de rochas do patrimônio histórico aos agentes do intemperismo**. 2018. 295 p. Tese (Doutorado) -Programa de Pós-Graduação em Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo (Brasil).

HEILBRON, M.; EIRADO, L.G.; ALMEIDA, L. J. **Geologia e recursos minerais do Estado do Rio de Janeiro: texto explicativo do mapa geológico e de recursos minerais**. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais – CPRM. Serviço Geológico do Brasil. 2016. 182 p.

KARAGIANNIS, N.; KAROGLU, M.; BAKOLAS, A.; MOROPOULOU, A. Building Materials Capillary Rise Coefficient: Concepts, Determination and Parameters Involved. In: Delgado, J.M.P.Q. (Ed). **Building Pathology and Rehabilitation**. New Approaches to Building Pathology and Durability. Springer. 2016, p.27-44.

MANSUR, K.L.; CARVALHO, I.S.; DELPHIM, C.F.M.; BARROSO, E.V. O Gnaiss Facoidal: a mais Carioca das Rochas. **Anuário do Instituto de Geociências**. v. 31, 2/2008, p. 9-22.

MELLO, B.B.; CERQUEDA, M.L.A.; RIBEIRO, R.C.C.; CASTRO, N.F. **Estudo dos Efeitos do Fogo no Gnaiss Facoidal do Pedestal do Monumento a Pedro Álvares Cabral**. In: XXXII Jornada de Iniciação Científica e VIII Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. 2024. 5p.

SASS, O.; VILES, H. Heritage hydrology: a conceptual framework for understanding water fluxes and storage in built and rock-hewn heritage. **Heritage Science**. 2022. 10: 66. 18 p.

SCRIVANO, S.; GAGGERO, L. Non-invasive analytical technique to address water uptake on stone surfaces: The implemented Contact Sponge Method (i-CSM). **Journal of Cultural Heritage**. v. 28.2017. pp. 9-15.

VALERIANO, C.,M. et al. 2012, Geologia e Recursos Minerais da Folha Baía de Guanabara SF.23-Z-B- IV, Estado do Rio de Janeiro escala 1:100.000. Belo Horizonte: CPRM, 2012. 156 p.

VANDEVOORDE, D.; CNUUDE, V.; DEWANCKELE, J.; BRABANT, L.; BOUW, M.; MEYNEM, V.; VERHAEVEN, E. Validation of in situ applicable measuring techniques for analysis of the water adsorption by stone. **Procedia Chemistry**.v.8.2013. pp-317-327.

VIDAL, F.W.H.; AZEVEDO, H.C.A.; CASTRO, N.F. Tecnologia de Rochas Ornamentais: Pesquisa, Lavra e Beneficiamento. 2013. CETEM. 700p.

WILHELM, K.; VILES, H. & BURKE, Ó. 2016. Low impact surface hardness testing (Equotip) on porous surfaces - advances in methodology with implications for rock weathering and stone deterioration research. **Earth Surface Processes and Landforms**, v. 41(8), p. 1027–1038. <https://doi.org/10.1002/esp.3882>.

Digestão de amostras minerais ara caracterizaçãp química por técnicas espectrométricas

Digestion of mineral samples for chemical characterization by spectrometric techniques

Mariana Mello Santos Cerveira Pereira

Bolsista PCI, Eng. Química.

Manuel Castro Carneiro

Supervisor, Químico, D. Sc.

Resumo

Este trabalho apresenta resultados da caracterização de Elementos do Grupo da Platina (EGPs) nos materiais de referência certificados African Mineral Standars (AMIS) (0502, 0759 e 0771) pela técnica de espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Em geral, para que uma amostra seja analisada pela técnica de ICP-MS é necessário ou é exigido que a mesma seja convertida em uma solução representativa. O objetivo deste trabalho foi realizar a caracterização química de amostras de minérios contendo os Elementos do Grupo da Platina (Rh, Pd e Pt), avaliando a eficiência dos procedimentos com materiais de referência certificados (MRC) pela técnica de ICP-MS. Recuperações entre 70% e 127% foram consideradas adequadas, devido às baixas concentrações dos elementos nos materiais analisados, tornando a análise complexa.

Palavras chaves: Material de referência certificado, ICP-MS, Grupo da platina.

Abstract

This work presents results of the characterization of Platinum Group Elements (PGEs) in African Mineral Standards (AMIS) certified reference materials (0502, 0759 and 0771) using the inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS) technique. In general, for a sample to be proven by the ICP-MS technique, it is necessary or required that it be converted into a representative solution. The objective of this work was to carry out the chemical characterization of mineral samples containing Platinum Group Elements (Rh, Pd and Pt), evaluating the efficiency of the procedures with certified reference materials (MRC) using the ICP-MS technique. Recoveries between 70% and 127% were considered adequate, due to the low concentrations of the elements in the analyzed materials, making the analysis complex.

Keywords: Certified reference material, ICP-MS, Platinum group.

1. Introdução

A análise química consiste em um conjunto de técnicas utilizadas para identificação e determinação das espécies químicas em diferentes materiais. No entanto, uma análise química abrange diversas etapas que o analista deverá considerar para a realização das análises. As principais etapas são: definição do problema, escolha do método, amostragem, preparo da amostra, eliminação das interferências, calibração e medida da concentração, cálculo dos resultados, avaliação crítica e ação (KRUG, 2016).

Os Elementos do Grupo da Platina (EGPs) são representados pela platina (Pt), paládio (Pd), ósmio (Os), rutênio (Ru), ródio (Rh) e irídio (Ir). Geralmente, a determinação dos EGPs apresenta dificuldades devido a concentrações muito baixas na amostra (ng/g ou sub-ng/g), de forma que é essencial a utilização de técnicas analíticas de grande sensibilidade em sua determinação. Além disto, os EGPs também podem ocorrer distribuídos em algumas fases minerais não homogêneas dispersas nas rochas de interesse. Estes aspectos necessariamente significam que alíquotas maiores das amostras devem ser usadas para realizar a análise, e que algum método de pré-concentração para separar os EGPs de sua matriz deve ser empregado (JORGE *et al.*, 1997)

Para grande parte das técnicas analíticas, a amostra é introduzida no equipamento na forma líquida. Dessa forma é necessária etapa de extração ou decomposição das amostras sólidas. Dentre os métodos espectrométricos, a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) pode ser vista como uma das principais técnicas no campo da análise elementar, tendo como vantagens a possibilidade de análise multielementar e isotópica, alta sensibilidade e uma ampla faixa dinâmica linear.

Idealmente, para garantir a qualidade dos resultados, é importante a utilização de um material de referência certificado (MRC), com uma matriz preferencialmente similar à amostra. Neste trabalho, foi realizada a caracterização química das amostras de materiais de referência African Mineral Standards (AMIS) (0502, 0759 e 0771) por meio de cinco métodos diferentes, que serão detalhados abaixo denominados Experimentos 1, 2, 3, 4 e 5. Os analitos foram quantificados por ICP-MS.

2. Objetivos

Avaliar a eficiência de cinco métodos de abertura para determinar os EGPs (Rh, Pd e Pt) nos materiais de referência AMIS (0502, 0759 e 0771), utilizando um ICP-MS modelo 7700x da Agilent.

3. Material e Métodos

Foram aplicados cinco procedimentos analíticos para digestão e extração dos metais de interesse presentes em materiais de referência certificados (MRCs).

Procedimento 1 - Digestor de alta pressão e temperatura HPA-S da Anton Paar

Neste procedimento, aproximadamente 0,1000 g de amostra previamente seca a 105°C foi medida em balança analítica em tubo de quartzo ao qual foram adicionados 4 mL de água régia (HCl: HNO₃) na proporção de 3:1 em volume e inseridos dentro de um vaso de pressão. O vaso de pressão foi fechado e

preenchido com nitrogênio até atingir uma pressão de 100 bar e submetido a uma rampa de aquecimento de 20 minutos até atingir 120°C, seguido de manutenção do patamar em 240°C por 1 hora de reação. Ao final da reação, o vaso de pressão foi resfriado e ventilado. Ao término da digestão, a solução foi transferida para um tubo falcon de 25 mL, avolumado com água deionizada e homogeneizada. As digestões e a determinação dos analitos foram realizadas em triplicata (n=3) por ICP-MS.

Procedimento 2 - Digestor de alta pressão e temperatura Micro-ondas da Anton Paar modelo Multiwave Pro

Neste procedimento, aproximadamente, 0,2500 g de amostra previamente seca a 105°C foi medida em balança analítica em vaso de teflon ao qual foram adicionados 12 mL de água régia (HCl: HNO₃) na proporção de 3:1 em volume. O vaso de reação foi fechado e colocado no rotor. O rotor preenchido, por oito vasos, foi colocado no interior do micro-ondas e submetido a uma rampa de aquecimento de 15 minutos até atingir 800°C, seguido de 90 minutos de reação. Ao término da digestão, os vasos foram resfriados por 15 min até atingirem temperatura do ambiente. Esta solução foi transferida para tubo falcon de 30 mL, avolumada com água deionizada e homogeneizada. As digestões e determinação dos analitos foram realizadas em duplicata (n=3) por ICP-MS.

Procedimento 3- Extração sequencial 3

Neste procedimento, aproximadamente, 1,0000 g de amostra previamente seca a 105°C, foi medida em balança analítica em erlenmeyer de 125 mL ao qual foram adicionados 15 mL de água régia (HCl: HNO₃) na proporção de 3:1 em volume, deixando o conjunto sob aquecimento em temperatura de 120°C. O erlenmeyer, coberto com um dedo frio (condensador), permaneceu sob aquecimento por 60 minutos após iniciar o refluxo. Em seguida, o conjunto foi retirado do aquecimento e resfriado naturalmente. O sobrenadante foi transferido para um balão volumétrico de 100 mL, e o resíduo foi submetido ao mesmo procedimento. Tal etapa foi repetida por três vezes. Após a última repetição, a solução foi filtrada em papel de filtração média (8µm), e transferida para balão de 100 mL, já contendo os sobrenadantes anteriormente retirados, avolumada com água deionizada e homogeneizada. As digestões e determinação dos analitos foram realizadas em duplicata (n=2) por ICP-MS.

Procedimento 4 – Extração sequencial 5

Neste procedimento, aproximadamente, 1,0000 g de amostra previamente seca a 105°C, foi medida em balança analítica em erlenmeyer de 125 mL ao qual foram adicionados 15 mL de água régia (HCl: HNO₃) na proporção de 3:1 em volume, deixando o conjunto sob aquecimento em temperatura de 120°C. O erlenmeyer, coberto com um dedo frio (condensador), permaneceu sob aquecimento por 60 minutos após iniciar o refluxo. Em seguida, o conjunto foi retirado do aquecimento e resfriado naturalmente, O sobrenadante foi transferido para um balão volumétrico de 100 mL, e o resíduo foi submetido ao mesmo procedimento. Tal etapa foi repetida por cinco vezes. Após a última repetição, a solução foi filtrada em papel de filtração média (8µm), e transferida para balão de 100 mL, já contendo os sobrenadantes anteriormente

retirados avolumada com água deionizada e homogeneizada. As digestões e determinação dos analitos foram realizadas em duplicata (n=2) por ICP-MS.

Procedimento 5 - Digestão na máquina de fusão elétrica da Malvern Panalytical modelo FORJ

Neste procedimento, aproximadamente, 0,2000 g de amostra e 2,0 g de peróxido de sódio foram medidos em cadinho de zircônio e fundidos na máquina de fusão elétrica a 675°C por 18 minutos. A massa fundida foi arrefecida e dissolvida com 70 mL de ácido clorídrico 10% sob aquecimento em chapa de elétrica. Após solubilização completa, a amostra foi transferida para balão de 100 mL, avolumada com água deionizada e homogeneizada. As digestões e determinação dos analitos foram realizadas em triplicata (n=3) por ICP-MS.

Após as análises, a exatidão do método foi avaliada por meio do cálculo das recuperações analíticas para cada MRC. A recuperação é obtida pela razão entre a média dos valores medidos e os valores de referência fornecidos nos certificados dos respectivos MRCs. Esse valor é então multiplicado por 100 para expressar a recuperação em percentual. A precisão do método foi estimada através do cálculo do desvio padrão das réplicas em relação à média dos resultados, também multiplicado por 100 para apresentar o desvio em termos percentuais (desvio padrão relativo). Recuperações entre 70% e 127% foram consideradas adequadas, devido às baixas concentrações dos elementos nos materiais analisados. Desvios padrão relativos inferiores a 10% também foram considerados satisfatórios, garantindo a consistência dos resultados.

4. Resultados e Discussão

As Tabelas 1, 2 e 3 apresentam as frações mássicas para os analitos Pt, Pd e Rh nos três diferentes MRCs obtidos por ICP-MS.

Tabela 1. Fração mássica dos analitos de interesse no MRC 0502 por ICP-MS. São apresentados os valores encontrados, valores certificados, recuperação média, desvio padrão (s), o desvio padrão relativo (RSD%).

MRC - 0502						
Analito	Procedimento	Valor encontrado (g/t)	Valor certificado (g/t)	Recuperação (%)	Desvio padrão (%)	RSD (%)
Rh	1	0,11	-	-	0,00	3,73
	2	0,14	-	-	0,00	0,05
	3	0,12	-	-	0,00	1,82
	4	0,11	-	-	0,01	6,01
	5	0,14	-	-	0,03	19,84
Pd	1	0,95	1,01	94,33	0,01	1,11
	2	1,09	1,01	108,00	0,01	1,18
	3	0,99	1,01	97,95	0,02	1,76
	4	0,98	1,01	96,79	0,06	6,41
	5	0,94	1,01	92,67	0,00	0,33
Pt	1	0,61	0,84	72,68	0,01	2,29
	2	0,76	0,84	90,29	0,18	23,11
	3	0,33	0,84	39,37	0,04	10,74
	4	0,34	0,84	40,46	0,00	0,65
	5	LQ	0,84	-	-	-

LQ = 0,3584 ppb

Tabela 2. Fração mássica dos analitos de interesse no MRC 0759 por ICP-MS. São apresentados os valores encontrados, valores certificados, recuperação média, desvio padrão (s), o desvio padrão relativo (RSD%).

MRC - 0759						
Analito	Procedimento	Valor encontrado (g/t)	Valor certificado (g/t)	Recuperação (%)	Desvio padrão (%)	RSD (%)
Rh	1	0,12	0,13	95,24	0,01	5,47
	2	0,12	0,13	96,09	0,00	0,52
	3	0,12	0,13	94,53	0,00	0,15
	4	0,11	0,13	82,39	0,01	7,44
	5	0,17	0,13	127,76	0,03	17,67
Pd	1	1,19	1,16	102,72	0,02	1,76
	2	1,22	1,16	105,43	0,01	0,99
	3	1,23	1,16	105,64	0,01	0,60
	4	1,11	1,16	95,57	0,07	5,92
	5	1,23	1,16	105,97	0,07	5,85
Pt	1	1,35	1,56	86,23	0,11	8,06
	2	1,45	1,56	92,65	0,06	4,43
	3	0,92	1,56	59,01	0,01	1,38
	4	1,03	1,56	65,91	0,03	3,02
	5	LQ	1,56	-	-	-

LQ = 0,1086 ppb

Tabela 3. Fração mássica dos analitos de interesse no MRC 0771 por ICP-MS. São apresentados os valores encontrados, valores certificados, recuperação média, desvio padrão (s), o desvio padrão relativo (RSD%).

MRC - 0771						
Analito	Procedimento	Valor encontrado (g/t)	Valor certificado (g/t)	Recuperação (%)	Desvio padrão (%)	RSD (%)
Rh	1	0,28	0,35	81,33	0,01	4,82
	2	0,40	0,35	116,70	0,01	3,46
	3	0,29	0,35	83,65	0,02	6,60
	4	0,29	0,35	83,39	0,01	4,90
	5	0,44	0,35	125,44	0,02	4,11
Pd	1	1,12	1,22	91,58	0,10	9,17
	2	1,30	1,22	106,61	0,06	1,06
	3	1,18	1,22	96,63	0,10	8,37
	4	1,15	1,22	93,98	0,00	0,06
	5	1,23	1,22	101,21	0,06	5,02
Pt	1	1,48	1,93	76,87	0,06	4,24
	2	2,11	1,93	109,28	0,09	4,09
	3	0,89	1,93	45,95	0,02	1,74
	4	1,01	1,93	52,51	0,03	3,40
	5	LQ	1,93	-	-	-

LQ = 0,1086 ppb

Os resultados obtidos foram avaliados com três MRCs apenas em duplicata (n=2) para chapa elétrica e em triplicata (n=3) para micro-ondas, HPA-S e fusão, devido à complexidade do método, gastos e demanda dos reagentes. Além disso, foram testadas cinco metodologias para quantificação dos platinóides indicados nas tabelas.

Em relação aos métodos de abertura realizados, os cinco procedimentos foram considerados satisfatórios para os MRCs analisados. Os elementos Rh e Pd apresentando boa repetibilidade entre as réplicas (0,00 a 0,07%), assim como boa recuperação dos MRCs (81,33 a 127,76%), com exceção do MRC 0759 para o elemento Rh apresentando um valor alto de desvio padrão relativo (17,67%).

Para a Pt, apenas os procedimentos 1 e 2 foram considerados satisfatórios para os MRCs analisados, apresentando boa repetibilidade entre as réplicas (0,01 a 0,11%), assim como boa recuperação (72,68 a 109,28

%). Os procedimentos 3 e 4 apresentaram recuperações insatisfatórias (39,37 a 65,91%) e o procedimento 5 apresentou valores abaixo do limite de quantificação do método. Otimizações nestes métodos são necessárias para obtenção de melhores resultados.

5. Conclusão

Em relação aos métodos de abertura realizados, foram considerados satisfatórios para os elementos Rh e Pd, apresentando boa repetibilidade entre as réplicas, assim como boa recuperação dos MRCs. Com mais estudos, os resultados para Pt deverão se aproximar mais dos valores certificados dos MRCs, testando outras variáveis do método. Os limites de quantificação, também poderão ser melhorados com o emprego de massas de amostras maiores e aperfeiçoamentos na metodologia.

A digestão de amostras em equipamentos de alta pressão e temperatura apresenta como vantagem a aplicação a todos os tipos de amostras, com tempo curto de digestão, sendo adequada à análise de traços em razão ao pequeno consumo de reagentes, ocasionando a redução de contaminações e de perdas de analitos voláteis. Por outro lado, apresenta como desvantagem a quantidade de amostra, que em geral é pequena em relação à digestão em vaso abertos.

6. Agradecimentos

Ao meu orientador Dr. Manuel Castro Carneiro, ao Andrey Linhares, Kátia B. Alexandre e Livia Gonçalves Leida Soares por suas contribuições e ajuda na elaboração do trabalho, ao Dr. Arnaldo Alcover Neto pela confiança, ao CETEM pela oportunidade em minha profissão e ao CNPq pela concessão de bolsa PCI.

7. Referências Bibliográficas

JORGE A. P. S.; ENZWEILER, J.; FIGUEIREDO, A. M. G; BRASILEIRA, S.; GEOQUIMICA, D. VI CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA. Salvador/Bahia -19 a 25.10.1997 [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/32/005/32005634.pdf>. Acesso em: 22 out. 2024.

KRUG, F.J. Métodos de preparo de amostras para análise elementar/editado por Francisco José Krug; Fábio Rodrigo Piovezani Rocha. São Paulo: EditSBQ - Sociedade Brasileira de Química, 2016.

Avaliação do potencial de solubilização de potássio em resíduos de ardósia por microrganismos

Assessment of the solubilization potential of potassium present in slate waste by microorganisms

Mariana Ruiz Frazão do Nascimento
Bolsista PCI, Eng. Química, D.Sc.

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

Resumo

O potássio (K) é um macronutriente fundamental para o desenvolvimento das plantas. As rochas que possuem elevados teores de potássio podem ser utilizadas como fontes alternativas de fertilizantes para aplicação direta no solo, com o objetivo de reduzir assim, a dependência da importação de fertilizantes. Além disso, muitos microrganismos presentes no solo têm a capacidade de solubilizar o potássio contido nos minerais. Nesse contexto, o presente estudo buscou avaliar o potencial de duas estirpes bacterianas na solubilização do potássio presente em resíduos de ardósia. Os ensaios de biossolubilização de potássio *in vitro* utilizando as estirpes bacterianas foram realizados em meio Aleksandrov, com a adição do pó de rocha como única fonte de potássio no meio. Os resultados mostraram que as estirpes *Burkholderia cepacia* ATCC 25416 e a estirpe isolada IA13 foram capazes de liberar potássio em solução, e os melhores resultados encontrados foram 21,82 mg.L⁻¹ e 20,74 mg.L⁻¹ de potássio, respectivamente. Dessa forma, as estirpes bacterianas avaliadas neste estudo demonstraram capacidade de liberação de K a partir de resíduos de ardósia, mas serão necessários ensaios complementares para otimização do processo.

Palavras-chave: Biossolubilização; pó de rocha; potássio; microrganismos.

Abstract

Potassium (K) is a fundamental macronutrient for plant development. Rocks abundant in potassium can be used as alternative sources for direct soil application as fertilizers, with the aim of reducing dependence on imported fertilizers. Additionally, numerous soil microorganisms have the capacity to solubilize potassium found in minerals. In this context, this study sought to evaluate the potential of two bacterial strains in solubilizing potassium present in slate waste. In vitro potassium biosolubilization assays employing the bacterial strains were conducted in Aleksandrov's medium, with rock powder as the sole source of potassium in the culture medium. The results showed that the *Burkholderia cepacia* ATCC 25416 and isolate IA13 strains were capable of releasing potassium in solution, and the best results found were 21,82 mg.L⁻¹ and 20,74 mg.L⁻¹ of potassium, respectively. In this way, the bacterial strains evaluated in this study improved the ability to release K from slate waste, but additional tests will be necessary to optimize the process.

Keywords: Biosolubilization; rock powder; potassium; microorganisms.

1. Introdução

O potássio é um macronutriente importante para o desenvolvimento das plantas, pois desempenha papéis significativos na ativação de vários processos metabólicos, incluindo fotossíntese, síntese de proteínas e enzimas, bem como na resistência a doenças, pragas, etc (Meena et al., 2016, Sattar et al., 2018; NAIN et al., 2023).

Em geral, os solos contêm quantidades substanciais de potássio, porém, apenas de 1% a 2% do potássio total presente no solo encontra-se prontamente disponível (SOUMARE; SARR; DIEDHIOU, 2023; NAIN et al., 2023). Como a maior parte do potássio contido nos minerais presentes no solo é insolúvel, este nutriente se encontra indisponível para a planta. A liberação ocorre naturalmente por meio da decomposição desses minerais, sendo um processo que demanda um tempo considerável para atender as necessidades agrícolas. Consequentemente, a baixa solubilidade limita a capacidade de fornecimento direto de nutrientes as plantas, tornando a aplicação de fertilizantes no solo uma prática necessária (ALVES et al., 2010; SCHUELER et al., 2021).

Nesse contexto, a fim de reduzir a dependência das importações de fertilizantes químicos, o uso de remineralizadores ou pó de rocha pode ser uma técnica de fertilização natural que consiste na adição de pó de rocha para aumentar a fertilidade dos solos, sem afetar o equilíbrio do meio ambiente (EPAGRI, 2009). Dentre as alternativas o pó de ardósia, resíduo gerado na produção de ardósias, que é uma rocha metamórfica que se assemelha à argila e é composta por materiais extremamente finos como por exemplo: muscovita, mica, quartzo, óxido de titânio, clorita, entre outros (Binda, 2020), pode ser utilizado como alternativa para a agricultura. As ardósias apresentam uma participação de cerca de 4% da produção nacional de rochas ornamentais, sendo os Estados de Minas Gerais e Santa Catarina os maiores produtores (ABIROCHAS, 2023).

Entretanto, apesar do potencial de uso desses resíduos na agricultura, o pó de ardósia apresenta baixa liberação de potássio, o que em um primeiro momento o restringe ao uso pelas plantas. Muitos microrganismos já foram descritos na literatura como solubilizadores de potássio e operam através de diversos mecanismos para disponibilizar o potássio, entre eles a produção de ácidos orgânicos, ácidos inorgânicos, produção de exopolissacarídeos (EPS) e formação de biofilme (PADHAN et al., 2019; NAIN et al., 2023; MEENA et al., 2015, PADHAN et al., 2019; BASAK et al., 2020)).

Assim, o desenvolvimento de novas tecnologias para a solubilização de potássio a partir de agrominerais utilizando rotas biológicas surge como uma alternativa interessante na busca por soluções para o suprimento de fertilizantes no mercado nacional (ALI et al., 2019). Desta forma, o presente estudo teve como objetivo avaliar a eficácia de duas estirpes bacterianas na solubilização *in vitro* de potássio presente em resíduos de rochas brasileiras, e identificar as condições de processo mais adequadas para promover uma maior liberação desse elemento específico.

2. Objetivos

Realizar estudo prospectivo sobre o desenvolvimento de processos biotecnológicos a serem aplicadas na biossolubilização de rochas e de resíduos de rochas, em particular de ardósias, visando posterior aplicação como fontes alternativas de fertilizantes para a agricultura brasileira.

3. Material e Métodos

Foi utilizada uma estirpe do gênero *Burkholderia cepacia* ATCC 25416 e uma estirpe isolada em estudos anteriores realizados no Laboratório de Biotecnologia (Labiotec) do CETEM, denominada IA13. No experimento foram utilizadas 2 amostras de resíduo de ardósia (pós de rocha), uma proveniente de Santa Catarina (SC) e outra proveniente de Minas Gerais (MG), que continham 2,5% e 3% de teor de K₂O em suas composições, respectivamente. Os experimentos foram realizados em frascos erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL de meio de cultura e os pós de rochas foram adicionados ao meio de cultura como única fonte de potássio nas concentrações de 1.0 % e 10% (m/v). O inóculo para cada estirpe foi padronizado em 5% (v/v) (10⁷ UFC/mL), após a realização das curvas de peso seco. O pH do meio de cultura foi ajustado para 7,0. Os ensaios foram realizados por 20 dias a 30 °C e separados em ensaios sob agitação de 150 rpm e ensaios estáticos. Todos os ensaios foram feitos em triplicata. Os ensaios controle foram realizados contendo apenas o meio de cultura e o pó de rocha nas duas diferentes concentrações. Ao final do experimento, as amostras foram centrifugadas a aproximadamente 4500 rpm à 4 °C por 20 minutos e os sobrenadantes foram filtrados utilizando membranas de 0.22 µm. A concentração de potássio em solução (mg.L⁻¹) foi determinada por espectrometria de absorção atômica (LIU et al., 2006).

4. Resultados e Discussão

Os resultados da solubilização de potássio pelas estirpes bacterianas estão apresentados na Tabela 1. As concentrações de K obtidas pelos microrganismos (descontando controle abiótico) variaram de 0,82 a 21,82 mg.L⁻¹. Os maiores valores de solubilização após 20 dias de ensaio foram obtidos utilizando 10 % (m/v) do pó de rocha proveniente de MG sob agitação pelas duas estirpes testadas, IA13 e *Burkholderia cepacia* ATCC 25416, alcançando valores de 20,74 mg.L⁻¹ e 21,82 mg.L⁻¹, respectivamente. Os resultados obtidos foram baixos, mas semelhantes aos obtidos na literatura (ONYEWENJO, et al. 2021; PÉREZ et al. 2021; ANWAR et al. 2022; GOSH et al. 2023; TRAM et al. 2023).

Tabela 1. Concentração e percentual de biossolubilização de potássio pela estirpe isolada IA13 e pela estirpe de *Burkholderia cepacia* ATCC 25416 após 20 dias de incubação em meio Aleksandrov.

Pó de Rocha + microrganismo	Densidade de polpa (%)	Condição do processo	pH final	K (mg.L ⁻¹)	Extração (%)
SC - IA13	1	Agitado	4	1,58 ± 0,47	0,75
SC - IA13	10	Agitado	4	10,39 ± 1,99	0,49
SC - IA13	1	Estático	3	1,29 ± 0,06	0,61
SC - IA13	10	Estático	3	9,13 ± 3,54	0,43
MG - IA13	1	Agitado	5	0,82 ± 0,50	0,33
MG - IA13	10	Agitado	4	20,74 ± 2,00	0,83
MG - IA13	1	Estático	4,5	1,06 ± 0,28	0,42
MG - IA13	10	Estático	3,5	4,88 ± 0,97	0,20
Pó de Rocha + microrganismo	Densidade de polpa (%)	Condição do processo	pH final	K (mg.L ⁻¹)	Extração (%)
SC - <i>Burkholderia</i>	1	Agitado	3	1,85 ± 0,59	0,88
SC - <i>Burkholderia</i>	10	Agitado	5,5	2,35 ± 0,09	0,11
SC - <i>Burkholderia</i>	1	Estático	3	2,24 ± 0,17	1,07
SC - <i>Burkholderia</i>	10	Estático	3	2,52 ± 0,06	0,12
MG - <i>Burkholderia</i>	1	Agitado	3	2,35 ± 0,26	0,94
MG - <i>Burkholderia</i>	10	Agitado	5,5	21,82 ± 1,87	0,87
MG - <i>Burkholderia</i>	1	Estático	3,5	2,36 ± 1,52	0,94
MG - <i>Burkholderia</i>	10	Estático	4	5,26 ± 3,07	0,21

SC - Ardósia proveniente de Santa Catarina; MG - Ardósia proveniente de Minas Gerais. IA13 - estirpe isolada; *Burkholderia* - *Burkholderia cepacia* ATCC 25416 (estirpe proveniente de coleção de cultura). pH inicial: 7

No presente estudo, em todos os ensaios houve diminuição do valor pH e, conseqüentemente aumento das concentrações de potássio, sugerindo produção de ácidos orgânicos pelas estirpes testadas. A diminuição do pH promove a liberação de prótons que facilita o processo de solubilização (ZARJANI et al., 2013; PARMAR; SINDHU, 2013; GROUDEV, 1987; SATTAR et al., 2018). Os polissacarídeos podem adsorver fortemente os ácidos orgânicos e aderir à superfície do mineral, resultando em uma área de alta concentração de ácidos (LIU et al., 2012).

Em relação aos valores de porcentagem de extração de potássio obtidos nos ensaios de biossolubilização, apesar dos maiores valores de concentração de K terem sido alcançados utilizando 10% de pó de rocha, houve uma tendência de diminuição da porcentagem de extração de K com o aumento da densidade de polpa utilizada, tanto nos ensaios agitados, quanto nos ensaios estáticos, com exceção apenas do ensaio agitado utilizando a ardósia proveniente de MG, na presença da estirpe isolada IA13. Isso pode ser explicado, pois apesar de os maiores valores de concentração de potássio terem sido obtidos na presença de 10% dos pós de rocha provenientes de SC e MG, o percentual de extração foi menor nestes ensaios em função da maior densidade de polpa no meio de cultura, e conseqüentemente maior concentração de K presente quando

comparado aos ensaios em que foram utilizados 1% de pó de rocha. Além disso, todos os ensaios conduzidos na presença dos microrganismos apresentaram percentuais de extração de potássio superiores a 200% quando comparados ao ensaio controle (dados não apresentados).

Desta forma, o presente trabalho mostrou que as estirpes bacterianas demonstraram capacidade de biossolubilizar potássio a partir de resíduos de ardósia *in vitro*. Com isso, serão necessários novos estudos para otimização dos ensaios, com objetivo de obter maiores valores de remoção de potássio a partir das rochas.

5. Conclusão

De acordo com os resultados obtidos, os ensaios de biossolubilização de potássio comparados aos ensaios controles, foram considerados positivos quanto à liberação de potássio no meio de cultura. Os melhores resultados encontrados foram 20,74 mg.L⁻¹ e 21,82 mg.L⁻¹ de potássio em solução na presença da estirpe isolada IA13 e da estirpe *Burkholderia*, respectivamente, com a utilização da rocha proveniente de MG. Os resultados mostraram que as estirpes bacterianas apresentaram potencial nos ensaios *in vitro*, sendo necessário ensaios complementares com o intuito de otimizar o processo para obtenção de maiores valores de remoção.

6. Agradecimentos

Agradeço ao Centro de tecnologia Mineral pela estrutura para realização dos ensaios, a orientação da Dra. Cláudia Duarte da Cunha, ao CNPq pelo apoio financeiro, a Coordenação de análises minerais (COAMI) e ao pesquisador Luiz Carlos Bertolino pela realização das análises de caracterização.

7. Referências Bibliográficas

ANWAR, A. R.; KUSWINANTI, A. L. T.; SYAM'UN, E. The ability of potassium-solubilizing fungi isolated from leucite potassium rock deposits. *Biodiversitas*. v. 23, n. 12, p. 6579-6586, 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ROCHAS ORNAMENTAIS. Balanço do setor brasileiro de rochas ornamentais e de revestimento em 2023. Informe 01/2024.

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

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

AZIZAH, H.; RAHAJENG, S. M.; JATMIKO, Y. D. Isolation and screening of phosphate and potassium solubilizing endophytic bacteria in Maize (*Zea mays* L.). *The Journal of Experimental Life Science*. v. 10, n. 3, p. 165- 170, 2020.

BASAK, B. B.; MAITY, A.; RAY, P.; BISWAS, D. R.; ROY, S. Potassium supply in agriculture through biological potassium fertilizer: A promising and sustainable option for developing countries. *Archives of Agronomy and Soil Science*. v. 68, p. 101-114, 2020.

BOUBEKRI, K.; SOUMARE, A.; MARDAD, I.; LYAMLOULI, K.; HAFIDI, M.; OUHDOUCH, Y.; KOUISNI, L. The screening of potassium- and phosphate- solubilizing actinobacteria and the assessment of their ability to promote wheat growth parameters. *Microorganisms*. v. 9, n. 470, p. 1-16, 2021.

BRASIL. **Ministério da Indústria Comércio Exterior e Serviços. Governo Federal. Comex Stat.** Disponível em: <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/comex-vis>. Acesso em: mai. 2024.

CHINACHANTA, K.; SHUTSRIRUNG, A. Screening for P- and K- solubilizing and siderophore producing capacity of rhizobacteria from Khao Dawk Mali 105 Aromatic Rice. *IOP Conf. Series: Earth Environmental Science*. p. 1-13, 2021.

EPAGRI. SC: adubação com pó de rocha é barata e ecologicamente correta. Disponível em https://www.cetem.gov.br/agrominerais/noticias/2009/09_05_30_not_epagri.pdf. Acesso: 01 de Outubro, 2024.

GHOSH, S.; MONDAL, S.; SONALI BANERJEE, S.; MUKHERJEE, A.; BHATTACHARYYA, P. Temporal Dynamics of Potassium Release from Waste Mica as Influenced by Potassium Mobilizing Bacteria. *Journal of Pure and Applied Microbiology*. p. 1-16, 2023.

GROUDEV, S. N. Use of heterotrophic microorganisms in mineral biotechnology. *Acta Biotechnology*. v.17, p. 299-306, 1987.

LIU, D.; LIAN, B.; DONG, H. Isolation of *Paenibacillus* sp. and assessment of its potential for enhancing mineral weathering. *Geomicrobiology Journal*. v. 29, p. 413-421, 2012.

MEENA, V. S.; MAURYA, B. R.; VERMAC, J. P.; AEROND, A.; KUMARA, A.; KIM, K.; BAJPAIF, V. K. Potassium solubilizing rhizobacteria (KSR): isolation, identification, and Krelease dynamics from waste mica. *Ecological Engineering*. v. 81, p. 340-347, 2015.

MEENA V. S., BAHADUR I., MAURYA B. R., KUMAR A., MEENA R. K., MEENA S. K., VERMA J. P. Potassium-solubilizing microorganism in evergreen agriculture: Na overview. In: Meena V, Maurya B, Verma, J, Meena R (eds). **Potassium solubilizing microorganisms for sustainable agriculture**. p. 1-20, 2016.

NAIN, A.; CHAUDHARY, K.; SHARMA, C.; SHEORAN, H. Potassium solubilization in soils. *Ecofarming*. v. 3, n. 1, p. 58-63, 2023.

ONYEWENJO, S. C.; NJOKU, H. O.; IRE, F. S. Isolation and Characterization of Potassium Solubilizing Microorganism (KSM) from the Rhizosphere and Roots of Crops Indigenous to Ihiagwa-Owerri Imo State Nigeria. *International Journal of Innovative Science and Research Technology*. v. 6 n. 10, p. 736-742, 2021.

PADHAN, D.; SEN, A.; KUNDU, R.; YADAV, V. K. Potassium solubilisation in soils: mechanisms, effect on plant growth and future prospects. *Current Research in soil fertility*. AkiNik Publications. Chapter 3. p. 37-59, 2019.

PALHARES, L. B.; PAIVA, P. R. P.; SANTOS, C. G. DOS. Caracterização química e mineralógica de rejeito de ardósia através de difração de raios X para aplicação em processamento cerâmico. n. 1, p. 4929-4936, 2014.

PARMAR, P.; SINDHU, S. S. The novel and efficient method for isolating potassium solubilizing bacteria from rhizosphere soil. *Geomicrobiology Journal*. v.36, n.2, p. 1-7, 2018.

SATTAR, A.; NAVEED, M.; ALI, M.; ZAHIR Z. A.; NADEEM, S. M.; YASEEN, M.; MEENA, V. S.; FAROOQ, M.; SINGH, R.; RAHMANF, M.; MEENA, H. N. Perspectives of potassium solubilizing microbes in sustainable food production system: A review. *Applied Soil Ecology*. p. 1-14, 2018.

SCHUELER, T. A.; DOURADO, M. L.; VIDEIRA, S. S.; CUNHA, C. D.; RIZZO, A. C. L. Biosolubilization of verdeite: An alternative potassium source for agriculture fertilizer. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**. v. 34, p.1-6, 2021.

SOUMARE, A.; SARR, D.; DIEDHIOU, A. G. Potassium sources, microorganisms and plant nutrition: Challenges and future research directions. **Pedosphere**. v. 33, n. 1, p. 105-115, 2023.

SUN, F.; OU, Q.; WANG, N.; GUO, Z. X.; OU, Y.; Li, N.; PENG, C. Isolation and identification of potassium-solubilizing bacteria from *Mikania micrantha* rhizospheric soil and their effect on *M. micrantha* plants. **Global Ecology and Conservation**. v. 23, p. 1-9, 2020.

TRAM, D, T, T.; THANH, D. T. N.; TAM, H. M. Characterization of phosphate and potassium solubilization, and antifungal activity of bacteria isolated from rhizosphere of *Allium ascalonicum* (L.) grown in Ninh Hai district, Ninh Thuan province, Vietnam. **World Journal of Advanced Research and Reviews**, v.17, n.3, p. 18–27, 2023.

ZARJANI, J. K.; ALIASGHARZAD, N.; OUSTAN, S.; EMADI, M.; AHMADI, A. Isolation and characterization of potassium solubilizing bacteria in some Iranian soils. **Archives of Agronomy and Soil Science**. v. 59, n.12, p. 1713-1723, 2013.

Comparação da determinação de perda ao fogo por analisador termogravimétrico e forno-mufla

Comparison of loss on ignition determination by thermogravimetric analyzer and muffle furnace

Matheus Rodrigues Muniz
Bolsista PCI, Técnico em química.

Arnaldo Alcover Neto
Supervisor, Químico, D. Sc.

Resumo

Os minerais estratégicos, essenciais para a economia, são classificados pelo "Plano Nacional de Mineração" (PNM-2030) em três categorias: dependência de importação, tecnologias avançadas e relevância econômica regional. A caracterização química desses minerais é fundamental, sendo a espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) uma técnica eficiente para essa finalidade. A análise por FRX exige a preparação da amostra e o cálculo da perda por calcinação (PPC) para determinar a presença de elementos voláteis. O uso de analisadores termogravimétricos (TGA) é mais conveniente que o uso de fornos-mufla, permitindo o controle preciso da temperatura e da atmosfera. Este estudo teve como objetivo comparar a determinação da PPC em materiais de referência certificados (MRCs) de amostras geológicas e de minérios, utilizando um analisador termogravimétrico (TGA) e um forno-mufla, a fim de validar os resultados obtidos pelo TGA. Recuperações satisfatórias para as duas técnicas foram observadas para os MRCs estudados, exceto para os minérios sulfetados analisados pelo TGA e para o MRC de bauxita pelas duas técnicas.

Palavras-chaves: minerais estratégicos, perda por calcinação (PPC), analisador termogravimétrico (TGA), fluorescência de raios-X (FRX).

Abstract

Strategic minerals, essential for the economy, are classified by the "National Mining Plan" (PNM-2030) into three categories: import dependency, advanced technologies, and regional economic importance. The chemical characterization of these minerals is crucial, with X-ray fluorescence spectrometry (XRF) being an efficient technique for this purpose. XRF analysis requires sample preparation and the calculation of loss on ignition (LOI) to account for volatile elements. The use of thermogravimetric analyzers (TGA) is more practical than muffle furnaces, as it allows precise control of temperature and atmosphere. This study aimed to compare the determination of LOI in certified reference materials (CRM) of geological and ore samples, using a thermogravimetric analyzer (TGA) and a muffle furnace, to validate the results obtained by TGA. Satisfactory recoveries for both techniques were observed for the CRM studied, except for the sulfide ores analyzed by TGA and for bauxite CRM analyzed by both techniques.

Keywords: strategic minerals, loss on ignition (LOI), thermogravimetric analyzer (TGA), X-ray fluorescence (XRF).

1. Introdução

Devido à relevância dos minerais estratégicos, a caracterização química torna-se fundamental. A espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é amplamente empregada na análise de amostras sólidas, líquidas e em pó, abrangendo elementos desde o berílio até o urânio. Para realizar a análise por FRX, amostras sólidas geralmente passam por processos de fusão ou prensagem. Além disso, é importante determinar o percentual de perda por calcinação (PPC) para determinar a quantidade de material volátil presente na amostra, que é utilizado no cálculo dos teores dos elementos quantificados por FRX. O procedimento de PPC consiste em aquecer a amostra a altas temperaturas para medir a perda de massa, e pode ser realizado utilizando fornos-mufla ou analisadores termogravimétricos (TGA). O TGA é mais prático e automatizado, oferecendo controle preciso de temperatura e atmosfera, enquanto o forno-mufla apresenta menor custo, porém requer várias etapas, podendo acarretar erros e é um processo mais laborioso e demorado.

2. Objetivos

Validar o método de determinação de PPC de amostras geológicas e de minério utilizando o analisador termogravimétrico, comparando com o procedimento tradicional utilizando o forno-mufla. Além disso, avaliar o motivo pelo qual os materiais com baixos valores de PPC (< 6%) tendem a ter baixas recuperações quando analisados no TGA.

3. Material e Métodos

Um analisador termogravimétrico, modelo TGA 701 da LECO e um forno-mufla da JUNG, foram utilizados para a determinação da perda por calcinação a 1000°C de seis diferentes materiais de referência certificados (MRCs). Os materiais de referências selecionados foram uma rocha Greisen (CGL 022), dois minérios sulfetados (HV-2 e CBPA-1), uma bauxita (NCS DC 61105), um minério não-sulfetado (CGL 127) e um minério de terras raras (NCS DC 86317). Foram consideradas recuperações satisfatórias aquelas entre 90 e 110% e desvios padrão relativos (RSD) satisfatórios aqueles abaixo de 10%.

3.1. Procedimento analítico para a determinação de PPC em forno-mufla e em TGA

Para a determinação de PPC no forno-mufla, os cadinhos de porcelana foram aquecidos a 1000°C por 1 hora para obter a tara, seguidos de arrefecimento em dessecador e pesagem. Cinco réplicas de cada amostra foram secas a 105°C por 1 hora, arrefecidas em dessecador e pesadas nos cadinhos tarados. A seguir, os cadinhos contendo as amostras foram novamente aquecidos a 1000°C por 1 hora, arrefecidos em dessecador e pesados para a determinação do PPC, que é calculado pela razão entre a massa perdida e a massa inicial, multiplicada por 100. Para a análise de TGA, foram feitas mudanças nos parâmetros do método utilizado no projeto anterior e na secagem das amostras, que foram secas previamente por 2 h a 105°C. Os cadinhos vazios foram pesados e tarados pelo próprio equipamento. Em seguida, 1,0 g de cada

amostra foi pesada em quintuplicata nos cadinhos tarados. O aquecimento consistiu em uma primeira rampa até 105°C para determinar a umidade, seguido por uma segunda rampa até 1000°C para calcinar as amostras e determinar o PPC até peso constante.

4. Resultados e Discussão

Os valores de PPC certificados e os resultados de PPC medidos na mufla e no TGA, representados por suas médias, desvios padrões relativos e as recuperações são mostrados nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1. Resultados de PPC certificados e medidos no forno-mufla.

MRC	Certificado (PPC %)	Medido (PPC %)	Recuperação (%)	RSD (%)
CGL 022	1,46	1,54	105	1,2
HV-2	4,72	4,42	94	1,4
CBPA-1	3,80	3,52	93	1,5
NCS DC 61105	0,29	0,34	116	3,4
CGL 127	6,41	6,15	96	0,50
NCS DC 86317	5,42	5,43	100	1,5

Tabela 2. Resultados de PPC certificados e medidos no TGA.

MRC	Certificado (PPC %)	Medido (PPC %)	Recuperação (%)	RSD (%)
CGL 022	1,46	1,34	92	0,82
HV-2	4,72	3,79	80	1,1
CBPA-1	3,80	3,17	83	1,2
NCS DC 61105	0,29	0,33	112	7,4
CGL 127	6,41	6,00	94	1,1
NCS DC 86317	5,42	5,14	95	0,30

Os resultados indicaram que boas recuperações (entre 90% e 110%) foram observadas para os MRCs CGL 022, CGL 127 e NCS DC 86317 em ambas as metodologias, enquanto os minérios sulfetados (HV-2 e CBPA-1) apresentaram recuperações insatisfatórias no TGA. Já o MRC de bauxita (NCS DC 61105) apresentou recuperação insatisfatória em ambas as técnicas, provavelmente devido ao baixo valor de PPC. Todos os valores de RSD foram satisfatórios para ambas as técnicas.

5. Conclusão

Os resultados indicaram que recuperações satisfatórias para as duas técnicas foram observadas para os MRCs estudados, exceto para os minérios sulfetados analisados pelo TGA e para o MRC de bauxita pelas duas técnicas. Para estes MRCs, novos experimentos são recomendados para justificar esses resultados. Todos os valores de RSD foram satisfatórios para ambas as técnicas.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela oportunidade de bolsa concedida por meio do processo seletivo, ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pelas excelentes condições e infraestrutura da empresa, ao meu supervisor Dr. Arnaldo Alcover Neto e companheiros de trabalho da COAMI.

7. Referências Bibliográficas

Plano Nacional de Mineração 2030, Ministério de Minas e Energia, Brasil, 2011. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br> Acesso em: 23/08/2024.

Crichton, T. G., & Finnie, G. A. (2016). *Thermogravimetric analysis of geological samples: A comparison of TGA and LOI techniques for determining volatile contents*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124, 89-95.

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2017). *Principles of Instrumental Analysis*. 7th ed. Cengage Learning.

Caracterização de amostras geológicas por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

Characterization of geological samples by X-ray fluorescence (XRF) spectrometry

Pedro Bispo dos Santos Junior
Bolsista PCI, Técnico em químico.

Arnaldo Alcover Neto
Supervisor, Químico, D.Sc.

Resumo

Minérios obtidos a partir de rochas fosfáticas podem ser utilizados como recurso em fertilizante e em processos industriais. A aplicação da espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), nesses tipos de materiais, identifica a composição química semi quantitativamente. A FRX, por ser uma técnica rápida, econômica e, permite análises qualitativas e quantitativas, algumas vezes, sem a necessidade de digestão da amostra (MARGUÍ, 2022). A precisão dos resultados depende de uma preparação adequada, garantindo superfícies homogêneas, obtidas por prensagem ou fusão com reagentes específicos. Neste estudo, ambas as técnicas foram aplicadas e comparadas quanto à eficiência de recuperação para o óxido de fósforo. Os resultados indicaram que o método de fusão, utilizando tetraborato de lítio e mistura de fluxo fundente, apresentaram maior homogeneidade e melhor recuperação em relação ao processo com aglomerante Wax.

Palavras-chaves: fosfato; fluorescência de raio-x; prensagem; fusão.

Abstract

Minerals obtained from phosphate rocks can be used as resources in fertilizers and industrial processes. The application of X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) to these types of materials identifies the chemical composition semi-quantitatively. XRF, being a rapid and economical technique, allows for qualitative and quantitative analyses, sometimes without the need for sample digestion (MARGUÍ, 2022). The accuracy of the results depends on proper preparation, ensuring homogeneous surfaces obtained through pressing or fusion with specific reagents. In this study, both techniques were applied and compared regarding their recovery efficiency for phosphorus oxide. The results indicated that the fusion method, using lithium tetraborate and a flux mixture, exhibited greater homogeneity and better recovery compared to the process using the Wax binder.

Keywords: phosphate; x-ray fluorescence; pressing; fusion.

1. Introdução

A espectroscopia de fluorescência de raios x (FRX) é uma técnica multielementar, qualitativa e quantitativa—pela capacidade de análise por fusão e prensagem com rapidez em obter o resultado e ser economicamente barata, é utilizada em uma alta gama de amostra ambiental (MARGUÍ, 2022). Uma eficiente análise de FRX deve possuir a superfície plana e homogênea, sendo assim, a etapa de preparação de amostra é de extrema importância para que o resultado final tenha o mínimo de erros possível (MARGUÍ, 2022). As amostras são inicialmente pré-preparadas e a posterior prensada ou fundida com os devidos reagentes. Cada uma dessas técnicas tradicionais de preparo tem suas particularidades e depende do analista selecionar a melhor para o tipo de amostra.

A rocha fosfática tem sua composição variada, mas em sua maioria são minerais de fosfato, que são utilizados como nutrientes para plantas e também utilizados em muitas aplicações industriais como a produção de produtos químicos (JEAN-BAPTISTE ZOUNGRANA et al., 2024). A utilização do FRX nas rochas permite a caracterização e determinação dos minerais presentes, isso é fundamental para garantir a qualidade nos processos onde serão utilizados.

2. Objetivos

O projeto tem como objetivo em aprimorar o procedimento experimental para mineiro de fosfato na análise de FRX com o uso de Material de Referência Certificado (MRC)

3. Material e Métodos

Inicialmente, foi selecionado o MRC de rocha de fosfato IPT 18B para o estudo devido à presença de alto teor de P_2O_5 . Com o auxílio de uma prensa Vaneox (FluXana), o fosfato foi prensado utilizando ácido bórico e cera tipo WAX na proporção amostra: aglomerante igual 1,0:0,3. As fusões foram realizadas no equipamento FORJ (Malvern Panalytical) utilizando tetraborato de lítio e mistura fluxo fundente nas proporções amostra: fundente de 1:10. No FRX com dispersão de comprimento de onda modelo Axios Max (Panalytical) as pastilhas preparadas pelo método de fusão foram analisadas em duplicatas ($n=2$) e as pastilhas preparadas pelo método de prensagem foram analisadas em triplicatas ($n=3$). Além dos ensaios, foi realizada uma análise estatística de recuperação.

4. Resultado e Discussão

Após a análise os resultados foram organizados na tabela 1 com os valores de teores de P_2O_5 , RSD e recuperação.

Tabela 1. Resultados analíticos para a determinação de P₂O₅– MRC IPT 18B. Método de preparo fusão com n=3;

Método de preparo prensagem com n=2.

MRC IPT18B	Medido (%)	Certificado (% P ₂ O ₅)	Recuperação (%)	Desvio Padrão (%)	RSD (%)
P ₂ O ₅ Médio (Wax)	32,31	35,7 ± 0,1	90,5	0,23	0,71
P ₂ O ₅ Médio (H ₃ BO ₃)	36,99	35,7 ± 0,1	104	0,28	0,76
P ₂ O ₅ Médio (Li ₂ B ₄ O ₇)	38,3	35,7 ± 0,1	107	0,035	0,09
P ₂ O ₅ Médio (Fluxo Fundente)	38,13	35,7 ± 0,1	107	0,262	0,69

Para os métodos de fusão e prensagem apresentaram resultados satisfatórios com o material de referência certificado (90 a 110%). No entanto, a fusão apresentou melhor recuperação, com valores médios de 107,27% para o tetraborato de lítio e 106,79% para a mistura de fluxo fundente. Esse resultado pode ser atribuído à maior homogeneidade das pastilhas obtidas pelo método por fusão em comparação com as de prensagem. A menor recuperação observada com o uso do aglomerante Wax pode ser explicada pela menor homogeneidade da amostra obtida nesse processo.

5. Conclusão

Devido às características inerentes do aglomerante Wax, não foi alcançada maior homogeneidade na amostra, o que resultou em uma menor recuperação. Por outro lado, no método de fusão, ambos os fundentes apresentaram resultados melhores em comparação a prensagem, pois permitiram uma homogeneidade superior. Como todos os métodos apresentaram resultados satisfatórios, para aprofundar a análise e identificar o método mais eficiente, serão realizados novos experimentos, focando na otimização das concentrações dos fundentes e aglomerantes com variados materiais de referência.

6. Agradecimentos

Agradeço ao CNPq pela bolsa concedida, ao CETEM, ao meu supervisor Dr. Arnaldo Alcover Neto e aos meus colegas da COAMI.

7. Referências Bibliográficas

MARGUÍ, E.; QUERALT, I.; DE ALMEIDA, E. X-ray fluorescence spectrometry for environmental analysis: Basic principles, instrumentation, applications and recent trends. *Chemosphere*, v. 303, set. 2022.

JEAN-BAPTISTE ZOUNGRANA et al. Mineralogical study of phosphate rocks by quantitative rietveld refinement. *Open Ceramics*, v. 18, 2024.

Monitoramento longitudinal da contaminação de peixes por mercúrio e avaliação de riscos à saúde humana por ingestão de pescado contaminado

Longitudinal monitoring of mercury contamination of fish and human health risks assessment from ingestion of contaminated fish

Thainá de Lima Farinchon

Bolsista PCI, Bióloga

Zuleica Carmen Castilhos

Supervisora, Bioquímica, D.Sc.

Resumo

Análises de mercúrio total foram realizadas em 60 peixes coletados ao longo do Rio Branco (46 carnívoros e 14 não carnívoros). Este trabalho apresenta a avaliação de risco à saúde humana devido à ingestão de pescado contaminado por metilmercúrio considerando cenários de exposição em área urbana, comunidades ribeirinhas e indígenas em territórios próximos ao Rio Branco no estado de Roraima. Cinco cenários de taxa de ingestão de pescado foram selecionados a partir de dados da literatura e utilizados para estimativa de riscos à saúde humana. O Quociente de Perigo em todos os cenários resultou acima da unidade, indicando perigo de ocorrência de efeitos adversos nas populações por consumo de pescado contaminado. Embora a avaliação de riscos seja um modelo estocástico, não se pode deixar de considerar que as comunidades ribeirinhas e indígenas se mostram muito mais vulneráveis.

Palavras-chave: Peixes; mercúrio; avaliação de risco à saúde humana; Amazônia.

Abstract

Total mercury analyses were performed on 60 fish collected along the Rio Branco (46 carnivores and 14 non-carnivores). This study presents an assessment of the human health risk due to the consumption of fish contaminated with methylmercury, considering exposure scenarios in urban areas, riverside communities, and Indigenous territories near the Rio Branco in the state of Roraima. Five fish consumption rate scenarios were selected from literature data and used to estimate health risks. The Hazard Quotient in all scenarios was above one, indicating a risk of adverse effects on populations due to the consumption of contaminated fish. Although the risk assessment is a stochastic model, it is important to note that riverside and Indigenous communities appear to be much more vulnerable.

Keywords: Fish; mercury; human health risk assessment; Amazon.

1. Introdução

O mercúrio é um poluente global, pois é transportado a longas distâncias na atmosfera, podendo impactar áreas distantes do local de emissão. A mineração artesanal e de pequena escala (MAPE) de ouro mundial é uma importante fonte de Hg para a atmosfera, sendo responsável por 37% - 40% das emissões de mercúrio em escala global (AMAP / UNEP, 2013). Na Amazônia, nos últimos anos, com o aumento de garimpos de ouro ilegal e consequente queima do amálgama com emissão de mercúrio para atmosfera, especialmente no território indígena Yanomami, a suspeita de contaminação por mercúrio em peixes dos rios que formam a bacia do Rio Branco, em Roraima, tem crescido significativamente. Assim como as preocupações com a saúde da população local que reside nas proximidades de garimpos de ouro e convivem direta e cotidianamente com os impactos desta atividade.

Em ambiente aquático, o Hg pode ser biotransformado em metilmercúrio (MeHg). Este possui a capacidade de bioacumular e de biomagnificar na cadeia trófica aquática, atingindo as mais altas concentrações nos mais elevados níveis tróficos, como por exemplo, em peixes carnívoro-piscívoros (DRISCOLL et al., 2013). A ingestão de peixes contaminados é a principal, senão única, via de exposição humana ao MeHg, uma conhecida neurotoxina em adultos e com ação teratogênica neurotóxica em fetos humanos (HARADA, 1978). A contaminação dos peixes por metilmercúrio é uma das piores consequências, uma vez que o consumo de pescado é a principal fonte de proteína para as populações (HA et al, 2017; HATUKARA, 2020). A Alta taxa de ingestão de pescado reflete uma situação real vivida por várias comunidades indígenas e ribeirinhas que não dispõem de outras fontes de proteína animal.

As hipóteses deste trabalho são (i) que as populações indígenas e ribeirinhas que consomem pescado contaminado por mercúrio oriundo do Rio Branco estão com sua saúde em risco e, (ii) que o mesmo não ocorre para populações urbanas para as quais as taxas de consumo são mais baixas, e que podem consumir peixes oriundos de piscicultura, como no município de Boa Vista.

2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo apresentar a avaliação de risco à saúde humana pela ingestão de pescado contaminado por metilmercúrio em peixes coletados ao longo do Rio Branco- RR.

3. Material e Métodos

3.1 Protocolo de Coleta

Para a coleta de peixes foi proposto um protocolo com os seguintes parâmetros a serem registrados: coordenadas geográficas, período de tempo de pesca e trecho utilizado para pesca, identificação taxonômica (nome popular, nome científico, autor e ano da identificação taxonômica, ordem, família e subfamília), registro fotográfico, dados biométricos (peso e tamanho), hábito alimentar, resultados analíticos de mercúrio total em tecido muscular e identificação molecular.

3.2 Coleta de Peixes

Os peixes foram coletados após a obtenção da licença no SISBIO (Licença n. 93744-1), com o apoio do ICMBio de Boa Vista-RR. Foram coletados 60 peixes ao longo do Rio Branco, no Alto Rio Branco, próximo de Boa Vista-RR e no Baixo Rio Branco, na região de Caracaraí-RR. Os peixes foram identificados em nível de espécie pelo Dr. Sylvio Romério Briglia Ferreira, ICMBio RR e indicado o nível trófico (FROESER *et al*, 2005). Amostras de tecido muscular foram retiradas e congeladas e, posteriormente, encaminhados para o Laboratório de Especificação de Mercúrio Ambiental – LEMA/CETEM para análise de mercúrio.

3.3 Análise de mercúrio

A quantificação de mercúrio total das amostras de tecido muscular dos peixes foi realizada no LEMA. A técnica utilizada é a Espectrometria de Absorção Atômica acoplada a acessório de Decomposição Térmica da amostra (AAS TD), sem pré-tratamentos. O limite de detecção do método é de 0,0005mg/kg e o limite de quantificação de 0,009mg/kg. Foram realizadas análises em triplicata de cada amostra para controle de precisão e a cada 30 amostras analisadas, foi utilizado material de referência certificado (MRC) como medida de controle da qualidade dos resultados.

3.4 Avaliação de Risco à Saúde Humana

A avaliação de risco à saúde humana foi realizada com base nos procedimentos descritos em USEPA (1989). A via de exposição considerada foi à ingestão de pescado. O teor de mercúrio em peixes foi calculado, primeiramente, considerando os valores médios de mercúrio total para todos os peixes, apenas para os peixes carnívoros e finalmente, apenas para os peixes não carnívoros. O teor de metilmercúrio foi estimado em 95% do mercúrio total. O cálculo da dose diária de metilmercúrio (mg/kg.dia^{-1}) é resultado da multiplicação da concentração do contaminante pela taxa diária de ingestão de pescado, dividido pelo peso corporal, ($D=C*Co/P$), onde: C: concentração do metilmercúrio no peixe; Co: consumo diário de peixe e P: peso corporal (70 kg para adultos).

O metilmercúrio não tem sido associado a efeitos cancerígenos. Por isso, a avaliação de risco segue a metodologia indicada para contaminantes de efeito não cancerígenos. Assim, calcula-se o Quociente de Perigo (QP), que é a razão entre a dose diária e dose de referência (RfD) para metilmercúrio. Quando o valor do QP for maior do que a unidade, é caracterizado perigo de ocorrência de efeitos não cancerígenos pela exposição ambiental considerada. O valor do RfD oral é disponibilizado na plataforma Integrated Risk Information System (IRIS, USEPA 2014) e indica uma estimativa de exposição diária da população humana (incluindo subgrupos sensíveis) que provavelmente não apresentará risco apreciável de efeitos prejudiciais a saúde durante a toda a vida em função da exposição ao metilmercúrio.

4. Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta os resultados do Quociente de Perigo à saúde humana por exposição ambiental a MeHg, considerando as diferentes taxas de ingestão de peixes das comunidades ao longo do Rio Branco.

Estudos mostram que a maior parte do mercúrio total em peixes é metilmercúrio. Assim, foi assumido que a concentração de metilmercúrio equivale a 95% do valor encontrado para o teor de mercúrio total. Conforme a metodologia da USEPA (1989), foi calculado o limite superior da média aritmética (1,44 mg/kg; n=60) de MeHg em pescado, o qual, associado às diferentes taxas de ingestão resultam em distintas doses diárias de exposição. As doses diárias foram comparadas ao RfD oral de MeHg (0,0001 mg/kg.dia-1) resultando no Quociente de Perigo. Dos cinco cenários de exposição, definidos a partir de referências bibliográficas e de conhecimento sobre a região estudada, todos resultaram acima da unidade e indicam que saúde da população está sob risco.

Tabela 1. Quociente de Perigo à Saúde Humana por Exposição Ambiental a Metilmercúrio via ingestão de peixes para diversas comunidades no contexto da bacia hidrográfica do Rio Branco-RR.

Taxa de ingestão diária (g/dia)	Cenários exposição para a população indicada	Dose (mg/kg.dia-1)	Quociente de Perigo - QP
6 ^a	C1-População urbana	0,0001	1,23
13 ^b	C2-População urbana	0,0003	2,68
50 ^c	C3-Comunidade ribeirinha e/ou indígena, que recebe cesta básica)	0,0010	10,29
100 ^d	C4-Comunidade ribeirinha e/ou indígenas)	0,0021	20,58
200 ^e	C5-Comunidade ribeirinha e/ou indígenas	0,0041	41,17

Referências para as taxas de ingestão: ^a (COLLA, 2019); ^b (FERREIRA, 2023); ^c, ^d e ^e (VASCONCELOS, 2022); QP= Quociente de Perigo;

Como dito acima, os cinco padrões de consumo considerados envolvendo todos os peixes amostrados (n=60; peixes de hábitos alimentares carnívoro e não carnívoro) resultaram em perigo e isso ocorreu também no cenário onde somente os peixes carnívoros (n=46) seriam consumidos (dados não mostrados). Somente na taxa de ingestão de consumo diário de 6 g/dia e de 13 g/dia apenas de peixes não carnívoros (n=14) o QP resultou abaixo da unidade, indicando ausência de perigo de ocorrência de efeitos adversos por consumo de pescado contaminado por metilmercúrio (dados não mostrados).

As taxas de consumo diário estabelecidos para este trabalho para cenários urbanos foram inferiores aos valores de consumo de peixe considerados no Brasil, um consumo "per capita" em torno de 9 a 12 kg por ano (FAO, 2014), correspondendo a aproximadamente 30 g/dia. O consumo de peixes "per capita" na Amazônia é de 44 kg ao ano (FAO, 2020), o que corresponde a aproximadamente 120 g/dia. Entretanto, no estado

amazônico de Roraima, o consumo “per capita” de peixe, no ano de 2006, foi estimado em 8,85 kg, correspondendo a aproximadamente 24 g/dia (MATTHIENSEN et al, 2009), ou seja, um consumo abaixo da média nacional. Mesmo considerando uma taxa de consumo diário inferior às médias de Roraima a avaliação de risco resultou em Quociente de Perigo acima da unidade, apresentando perigo de ocorrência de efeitos adversos à saúde humana.

As populações indígenas e ou ribeirinhas são as mais expostas, uma vez que o pescado é a única fonte proteica disponível e a taxa de consumo diário de peixes pode atingir cerca de 200 g ou mais. Levando em consideração o cenário de consumo de mais de 50 g/dia de pescado, os limites propostos pela RESOLUÇÃO - RDC Nº 42, DE 29 DE AGOSTO DE 2013 de 1 mg/kg para peixes carnívoros e de 0,5 mg/kg para peixes não carnívoros não representa segurança para consumo em tais taxas.

Os teores de mercúrio encontrados nos peixes do Rio Branco não afetam diretamente os habitantes de Boa Vista, pois o hábito alimentar dos mesmos é tradicionalmente de carne bovina devido à migração de população do sul do Brasil e o consumo de peixe é oriundo predominantemente de pisciculturas (MATTHIENSEN et al, 2009). O anuário de peixes BR da piscicultura (2023) estima uma produção no ano de 2022 de 19.200 toneladas de pescado evidenciado essa prática de consumo.

5. Conclusão

O Quociente de Perigo apresentou valores maiores que a unidade nos cinco padrões de consumo considerados no cenário envolvendo os dois hábitos alimentares (carnívoro e não carnívoro) e no cenário somente dos carnívoros todos apresentaram perigo de ocorrência de efeitos não cancerígenos por consumo de pescado por metilmercúrio. O Consumo diário acima de 50 g/dia de pescado com teores de 1 mg/kg ou mesmo 0,5 mg/kg resultam em perigo à saúde humana. Considerando que esses são os teores permitidos pela RESOLUÇÃO - RDC Nº 42, DE 29 DE AGOSTO DE 2013, recomenda-se que valores permitidos de mercúrio em peixes sejam dependentes dos contextos de consumo de pescado, para a proteção da saúde das crianças e dos grupos vulneráveis, as mulheres grávidas e mulheres em idade fértil.

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 Carmen Castilhos, a MSc. Lílian Domingos, ao Dr. Romério Briglia (ICMBio-RR), e a todas e todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

7. Referências Bibliográficas

AMAP/UNEP. Technical Background Report for the Global Mercury Assessment 2013. Oslo: Arctic Monitoring and Assessment Programme / Geneva: UNEP Chemicals Branch, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA PISCICULTURA – Peixe BR. Anuário da Piscicultura 2023. São Paulo: Peixe BR, 2023.

BRASIL, AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RDC nº 42, de 29 de agosto de 2013.

Dispõe sobre o Regulamento Técnico Mercosul sobre Limites Máximos Tolerados (LMT) de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 30 ago. 2013.

CASTILHOS, Zuleica C.; RODRIGUES-FILHO, Saulo; RODRIGUES, Ana Paula C.; VILLAS-BÔAS, Roberto C.; SIEGEL, Shefa; VEIGA, Marcello M.; BEINHOFF, Christian. Mercury contamination in fish from gold mining areas in Indonesia and human health risk assessment. Volume 368, Issue 1, Pages 320-3251. September 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.01.039>

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

DOMINGOS, L. M. B.; CASTILHOS, Z. C. Avaliação de riscos à saúde humana e ecológicos por rompimento da Barragem I da Vale em Brumadinho - MG In: Jornada do Programa de Capacitação Interna do CETEM, 8. Rio de Janeiro, Anais. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2020.

DRISCOLL, T. C.; MASON, R. P.; CHANG, H. M.; JACOB, D. J.; PIRRONE, N. Mercury as a Global Pollutant: Sources, Pathways, and Effects. Environmental Science & Technology, 2013.

EPA, U. S. E. P. A. Guidelines for Ecological Risk Assessment. Federal Register, v. 63, n. April, p. 26846-26924, 1998.

FARINCHON, T. L.; CASTILHOS, Z. C. Monitoramento longitudinal da contaminação de peixes por mercúrio e avaliação de riscos à saúde humana por ingestão de pescado contaminado In: Jornada do Programa de Capacitação Interna do CETEM, 12. Rio de Janeiro, Anais. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2023.

FROESE, R. & PAULY, D. (eds.) 2005. FishBase, World Wide Web electronic publication. Disponível em <http://www.fishbase.org/>, version (11/2005). Consulta em outubro de 2023.

HA, Eunhee; BASU, Niladri; BOSE-O'REILLY, Stephan; DÓREA, José G.; McSORLEY, Emeir; SAKAMOTO, Mineshi; CHAN, Hing Man. Progresso atual na compreensão do impacto do mercúrio na saúde humana. [Volume 152, páginas 419-433, janeiro de 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.06.042>.

HARADA, M. Congenital Minamata disease: intrauterine methylmercury poisoning. Teratology, v. 18, p. 285-288, 1978.

HUTUKARA (2020). Cicatrizes na floresta: evolução do garimpo ilegal na TI Yanomami em 2020. Realização: Hutukara Associação Yanomami e Associação Wanasseduume Ye'kwana Assessoria técnica: Instituto Socioambiental.

MATA, P. P; COSTA K.G; PERÔNICO, C; MCMASTER, M.E; PARROTT, J.L; HEWITT, L.M; MUNKITTRICK, K.R; BARRETO F.C.C; BASILO, T.H, GOMES, M.P; REIS, F. R.W; FURLEY, T.H. Development of environmental effects monitoring protocol in Brazil: a fish guide study of three river estuaries. Environ Monit Assess. 2019 Oct 19;191(11):658. doi: 10.1007/s10661-019-7860-y. PMID: 31630267.

MATTHIENSEN, A; CHAGAS, E. A; OTONIEL, R. D; KAMINSKI, P. E; ALBUQUERQUE, T. C. S. Compatibilização de Demandas para o Uso da Água no Estado de Roraima: Piscicultura. Boa Vista, Roraima, 2009. Boa Vista: Embrapa Roraima, 2009. 24p. (Embrapa Roraima. Documentos, 24).

MINH, Q.B.; SCHMIDT, A. H.; CHERNOMOR, O.; SCHREMPF, D.; WOODHAMS, M. D.; HAESELER, A. V.; LANFEAR, R.; IQ-TREE 2: New Models and Efficient Methods for Phylogenetic Inference in the Genomic Era, *Molecular Biology and Evolution*, Volume 37, Issue 5, May 2020, Pages 1530–1534, <https://doi.org/10.1093/molbev/msaa015>

SÁ, M.R.; CASTILHOS, Z.C.; DOMINGOS, L.M.B. Avaliação Espaço-Temporal de Teores de Mercúrio em Peixes da Amazônia (2000-2022) XXX Jornada de Iniciação Científica e VI Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação CETEM RJ 2022.

USEPA. Manganese, 1995. Disponível em https://iris.epa.gov/ChemicalLanding/&substance_nmbr=73. Acessado em outubro de 2024.

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

USEPA – United States Environmental Protection Agency. 2014. Integrated Risk Information System. Disponível em: <http://www.epa.gov.br/iris>. Acessado em agosto 2024.

VASCONCELOS, A. C. S; SOUSA, C. C; LIMA, M. O; OLIVEIRA, M. W; FERREIRA, S. R. B; BASTA, P. C. Avaliação de Risco à Saúde Atribuível ao Consumo de Pescado Contaminado por Metilmercúrio na Bacia do Rio Branco, Roraima, Amazônia, Brasil. 2022. Disponível em: <https://informe.ensp.fiocruz.br/assets/anexos/ff51a29762190d78a7da62fa06d2751e.PDF>. Acesso em: 23 de outubro de 2024.

Avaliação do efeito do pH na separação por flotação entre calcopirita e pirita em um minério sulfetado de cobre

Evaluation of the Effect of pH on the Flotation Separation of Chalcopyrite and Pyrite in a Copper Sulfide Ore

Thalia Lopes de Sousa

Bolsista PCI, Eng. De Minas, B.Sc.

Elves Matiolo

Supervisor, Eng. De Minas, D.Sc.

Resumo

O minério de cobre, que tem como principal mineral portador de Cu a calcopirita (CuFeS_2), é beneficiado através da flotação, um método eficaz para separar os sulfetos de cobre da ganga, especialmente em pH alcalino (entre 9 e 11). Este estudo avaliou o efeito do pH na flotação de um minério de cobre sulfetado de uma mina no Pará, utilizando um circuito em escala contínua com duas campanhas: a primeira em pH 10,5 e a segunda em pH 11,5. No pH 10,5, a recuperação de cobre foi de 79%, com teor variando de 8 a 17%, enquanto no pH 11,5, a recuperação foi de 81%, com teores entre 18 e 30%. Análises mineralógicas indicaram maior presença de pirita (50,2%) no pH 10,5 e maior concentração de calcopirita (71,4%) no pH 11,5. O aumento do pH favoreceu a depressão da pirita e a elevação do teor de cobre no concentrado final, evidenciando a importância do controle de pH para otimizar a recuperação e teor de cobre no processo de flotação.

Palavras-chave: cobre; calcopirita; flotação; pH; pirita.

Abstract

Copper ore, with chalcopyrite (CuFeS_2) as the main Cu-bearing mineral, is beneficiated through flotation, an effective method for separating copper sulfides from the gangue, especially in an alkaline pH range (between 9 and 11). This study evaluated the effect of pH on the flotation of a copper sulfide ore from a mine in Pará, using a continuous-scale circuit with two campaigns: the first at pH 10.5 and the second at pH 11.5. At pH 10.5, copper recovery reached 79%, with grades varying from 8% to 17%, while at pH 11.5, recovery was 81%, with grades between 18% and 30%. Mineralogical analyses indicated a higher pyrite presence (50.2%) at pH 10.5 and a higher concentration of chalcopyrite (71.4%) at pH 11.5. The increase in pH favored pyrite depression and improved copper grade in the final concentrate, highlighting the importance of pH control in optimizing copper recovery and grade in the flotation process.

Keywords: copper; chalcopyrite; flotation; pH; pyrite.

1. Introdução

O minério de cobre pode ser encontrado na condição de oxidado ou sulfetado. O minério oxidado possui baixo teor e está localizado nas camadas mais superficiais da crosta terrestre, já o minério sulfetado possui um teor mais elevado, e se encontra nas camadas mais profundas (ANDRADE *et al.*, 2001). Rao (2004) classificou os sulfetos de cobre em três tipos: apenas cobre, cobre e ferro e complexos. A calcopirita (CuFeS_2) e a bornita (Cu_5FeS_4) são sulfetos metálicos de cobre e ferro, e por este motivo tem uma elevada propensão à oxidação de sua superfície quando exposta em ambientes oxidantes como o ar atmosférico e/ou o meio aquoso. Segundo Bulatovic (2007) a calcopirita e a bornita são minerais minério de cobre que possuem alta cinética de flotação.

A flotação é o método mais utilizado para o beneficiamento de minérios sulfetados. Segundo Bulatovic (2007), a calcopirita é um mineral facilmente flotável, especialmente em pH alcalino, comumente entre 9 e 11, o que favorece a sua recuperação em detrimento da pirita (FeS_2), mineral de ganga que frequentemente acompanha os minérios de cobre. A flotação de sulfetos envolve a utilização de reagentes específicos, sendo os coletores, como os xantatos, os mais empregados. A adsorção do xantato na superfície da calcopirita promove sua hidrofobicidade, facilitando sua separação da ganga. Entretanto, a eficiência da flotação pode ser comprometida pela oxidação da superfície da calcopirita, o que reduz a eficácia dos coletores e aumenta o consumo de reagentes (Monte *et al.*, 2002). Para mitigar esses efeitos, depressores como o sulfato de zinco são frequentemente utilizados para suprimir a flotação de minerais de ganga, como a pirita (He *et al.*, 2006). Em geral a flotação de minérios sulfetados é feita em etapas, sendo a primeira delas a separação dos minerais sulfetados, coletivamente (também chamada de flotação "bulk"), da ganga. Após essa separação, é feita a flotação seletiva dos minerais de interesse, com a qual se separa os sulfetos (Rao, 2004). Esse processo permite a obtenção de concentrados de cobre com alto teor, contribuindo significativamente para a eficiência do beneficiamento mineral.

2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar o efeito do pH no desempenho na flotação de um minério de cobre sulfetado de uma mina localizada no Pará, utilizando circuito de flotação em células mecânicas em escala contínua (Mini planta piloto – MPP).

3. Material e Métodos

Foi recebido no CETEM cerca de 350 kg de amostra, dividida em 14 (quatorze) bombonas de 50 L na forma de testemunhos de furos de sonda. O conteúdo das bombonas era composto por dois tipos de material: testemunhos de sondagem não britado e britado (< 3,36 mm). As amostras passaram pelas etapas de britagem até a obtenção de um produto 100% passante em 3,36 mm, e posteriormente, para a etapa de moagem em moinho cilíndrico com carga de bolas para gerar um produto com P_{80} em 106 μm .

O produto moído alimentou os estudos de flotação de sulfetos realizados em células mecânicas (CM) em escala contínua na Mini Planta Piloto (MPP). O circuito empregado nesta flotação envolveu as etapas *rougher*, três etapas de limpeza do concentrado (*cleaner*) e duas etapas *scavenger*. Foram realizadas duas campanhas com este circuito. Na primeira campanha, o circuito foi testado em pH 10,5 e na segunda campanha o pH avaliado foi em 11,5. As amostras geradas foram analisadas quanto sua composição e parâmetros físicos (densidade e distribuição granulométrica), mineralogia (DRX) e composição química (FRX).

4. Resultados e Discussão

A densidade da amostra cabeça determinada por picnometria de hélio foi de 2,88 g/cm³. Na Tabela é apresentado o resultado dos principais elementos contidos nesta amostra. Os resultados da média dos balanços de massa obtidos nos ensaios de flotação e da amostra cabeça analisada ficaram próximos, com exceção do teor de S que apresentou valor de 3,8% na amostra cabeça calculada a partir da média dos balanços, quando comparado ao valor de 4,9% obtido na amostra cabeça analisada.

Tabela 1. Teores analisados e calculados dos principais elementos contidos na amostra cabeça.

Amostra	Cu (%)	S (%)	Fe (%)	Al (%)	SiO ₂ (%)	Si (%)	K (%)
Cabeça analisada	0,89	4,9	17,9	4,5	59,1	27,7	2,3
Cabeça calculada	0,86	3,8	17,6	4,6	60,2	28,2	2,4

A amostra cabeça britada em 3,36 mm apresentou P₈₀ de 2,1 mm e 26% passante em 106 µm. Os resultados do produto da moagem realizada no CETEM apresentaram um P₈₀ entre 109 – 116 µm e 48% em 38 µm.

Ao todo foram realizados 23 balanços com o circuito RG/ 3CL/ 2SCV, nos quais os 10 (dez) primeiros foram realizados em pH 10,5 enquanto os 13 (treze) restantes foram feitos em pH 11,5.

A Figura 1 apresenta a curva de teor *versus* recuperação de Cu no concentrado *cleaner 3*. Na primeira campanha realizada em pH 10,5, a média da recuperação de Cu foi de 79% para teores na faixa de 8 a 17%. Na segunda campanha realizada em pH 11,5, a média da recuperação de Cu foi de 76%, alcançando valor máximo de 81%) para teores na faixa de 18 a 30%. A Figura 2 relaciona o teor *versus* recuperação de Cu e Si também para os 23 testes no concentrado *cleaner 3*. O teor máximo de Cu foi de 30%, enquanto o teor de Si variou de 1,3% a 7% para uma recuperação média de 0,6%.

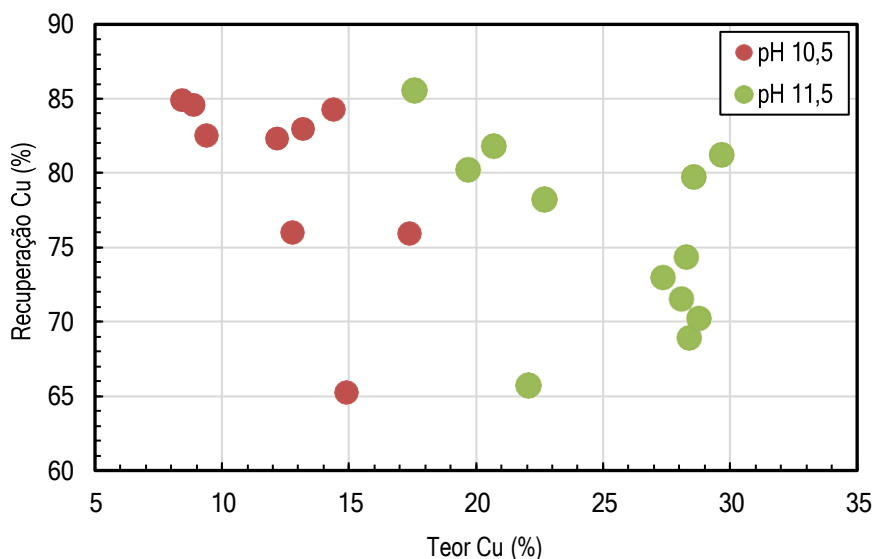


Figura 1. Teor versus recuperação de Cu no concentrado *cleaner 3* em pH 10,5 11,5. Configuração RG/ 3CL/2SCV.

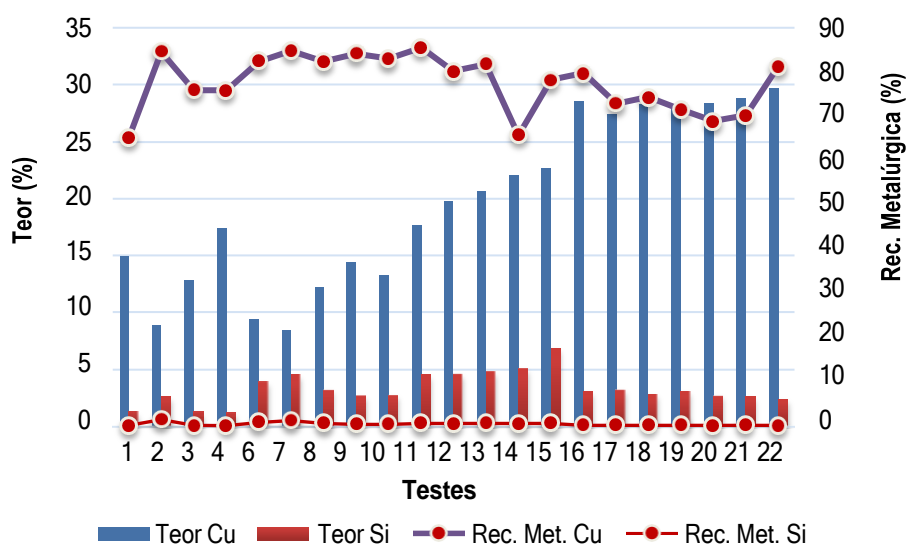


Figura 2. Gráfico de teor e recuperação metalúrgica de Cu e Si por teste no concentrado *cleaner 3*. Configuração RG/ 3CL/ 2SCV em pH 10,5 (T1 ao T10) e 11,5 (T11 ao T22).

A Figura 3 ilustra o comparativo dos teores de Cu nas etapas de concentrações para o melhor resultado de processo alcançado aplicando o pH de 10,5 (teste 10) e 11,5 (teste 22). Os teores de Cu nas etapas *rougher* e *cleaner 1* se mostraram muito semelhantes para ambos os valores de pH testados, onde com pH de 10,5 a taxa de enriquecimento na etapa *rougher* foi de 4,3 vezes, e para 11,5 foi de 5 vezes, atingindo teor de aproximadamente 5% de Cu para ambos. Na etapa seguinte (CL 1) o teor de Cu aumentou para 11%, resultando em um enriquecimento de 2,8% quando utilizado pH 10,5, já com pH 11,5 o teor de Cu foi de 12,4% correspondendo ao enriquecimento de 3,1 vezes. A partir da etapa *cleaner 2* nota-se a diferença causada pelo

pH, onde, quando utilizado o menor valor (10,5) o teor de Cu no concentrado decai cerca de 0,1 vezes, já no maior valor de pH (11,5) o teor de Cu corresponde a 22,1%, um grau de enriquecimento de cerca de 1,8 vezes. Embora o grau de enriquecimento na última etapa *cleaner* tenha sido a mesma para ambos os valores de pH testados (1,3 vezes), o teor de Cu no pH 11,5 foi bem mais elevado em comparação ao pH 10,5, atingindo o teor de 29,7% de Cu para 13,2%. Ao final do processo, quando utilizado o pH 10,5 o grau de enriquecimento total foi de 14,5 vezes, enquanto no pH 11,5 foi de 37,2 vezes. O grau de enriquecimento dos concentrado *scavenger* 1 + 2 para os valores de pH de 10,5 e 11,5 foram de 2,0 e 2,6 vezes, respectivamente, com relação ao teor de Cu obtido nos rejeitos das três etapas *cleaner*.

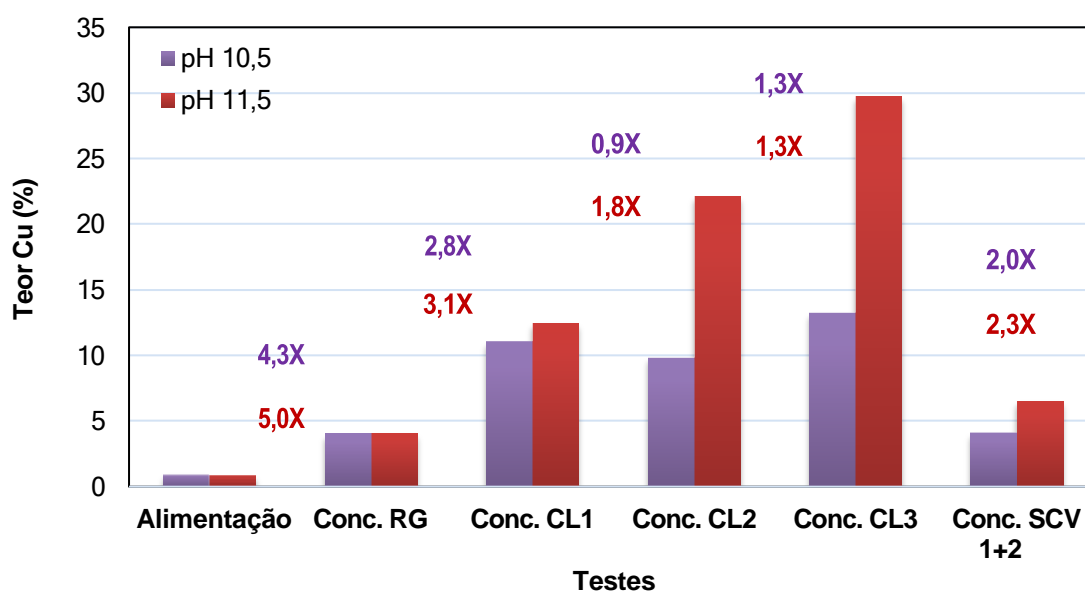


Figura 3. Comparativo do teor de Cu nas etapas de concentrações em pH 10,5 e 11,5. Configuração RG/3CL/2SCV.

As figuras abaixo apresentam os resultados da análise mineralógica dos concentrados finais do teste 4, em pH 10,5 (Figura 4) e do teste 12, em pH 11,5 (Figura 5). Em pH 10,5 mais da metade da amostra é composta por pirita, enquanto apenas 48% é calcopirita. O teor de Cu foi de 17,4%. Já no pH 11,5 é possível observar que, embora o teor de Cu nesta amostra tenha sido próximo ao alcançado no teste 4, cerca de 19,4%, a análise mineralógica mostrou que este concentrado é composto majoritariamente por calcopirita (71,4%), enquanto apenas 23,5% da amostra é formada por pirita.

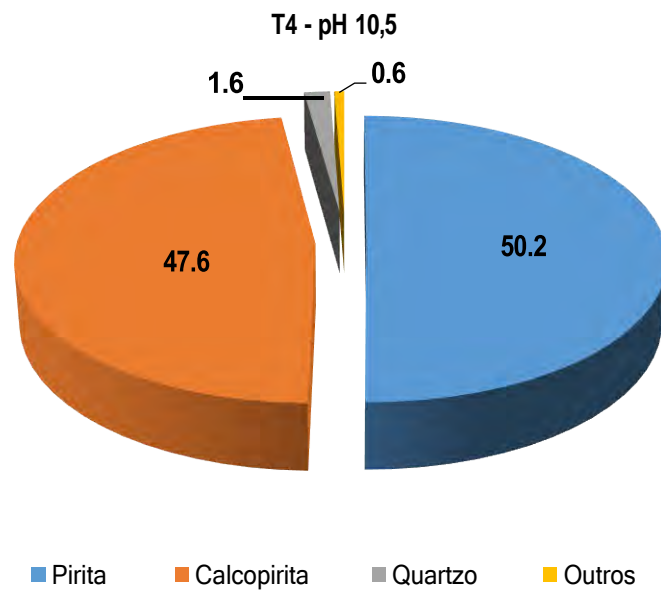


Figura 4. Caracterização mineralógica do teste 4 de flotação realizado em pH 10,5. Configuração RG/3CL/2SCV. Outros: muscovita e clorita.

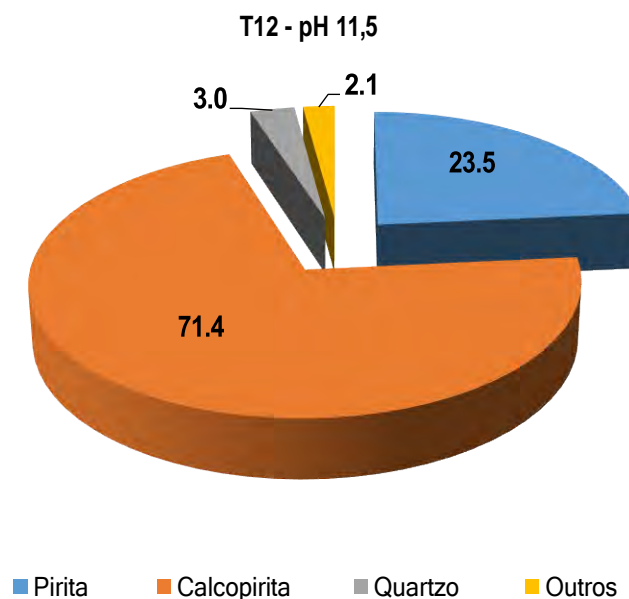


Figura 5. Caracterização mineralógica do teste 12 de flotação realizado em pH 11,5. Configuração RG/3CL/2SCV. Outros: muscovita, molibdenita e clorita.

5. Conclusão

Nos testes realizados em pH 10,5, observou-se uma recuperação significativa de cobre (76%), mas com alto teor de pirita no concentrado, o que impacta negativamente na pureza do concentrado de calcopirita devido à baixa seletividade. Em contraste, ao elevar o pH para 11,5, a presença de íons Ca^{2+} no meio contribuiu para a depressão da pirita, permitindo uma concentração mais elevada de cobre (teor de 30%) e uma recuperação superior de 81%. Esse resultado indica que o pH mais alto favorece a depressão da pirita, o que aumenta a

seletividade para a calcopirita, melhorando a eficiência e qualidade do concentrado final. Assim, o controle do pH, especialmente em um nível alcalino mais elevado, se mostra fundamental para otimizar a recuperação de cobre e minimizar a diluição causada por minerais indesejados no processo de flotação.

6. Agradecimentos

A autora agradece ao orientador pela oportunidade e conhecimentos repassados, à equipe envolvida na realização deste projeto, ao CETEM/MCTI pelo suporte para execução deste estudo e ao CNPq pela bolsa concedida.

7. Referências Bibliográficas

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

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

HE, S., SKINNER, W., FORNASIERO, D., Effect of oxidation potential and zinc sulphate on the separation of chalcopyrite from pyrite. International Journal of Mineral Processing. v. 80, p. 169-176. 2006.

MONTE, M. B. M., DUTRA, A. J. B., ALBUQUERQUE Jr., C. R. F., TONDO, L. A., LINS, F. F., The influence of the oxidation state of pyrite and arsenopyrite on the flotation of an auriferous sulphide ore. Minerals Engineering, Vol. 15, Issue 12, p. 1113-1120. 2002.

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

Validação de metodologias em química analítica de amostras minerais

Validation of methodologies in analytical chemistry of mineral samples

Viviane Maia Teixeira
Bolsista PCI, Químico, D.Sc.

Arnaldo Alcover Neto
Supervisor, Químico, D. Sc.

Resumo

Os minerais estratégicos são recursos essenciais para o desenvolvimento econômico e tecnológico de um país. No Brasil, a diversidade mineral é vasta, e o país é um grande produtor de vários desses minerais, que desempenham um papel crucial em setores industriais vitais. O país depende de importações para suprir algumas demandas de minerais estratégicos, como terras raras e tântalo. Algumas técnicas analíticas como ICP-MS e LA-ICP-MS são ferramentas poderosas na análise de elementos, contribuindo significativamente para áreas como mineração, ciências ambientais, saúde e arqueologia. A combinação de suas capacidades analíticas com a necessidade crescente de precisão e rapidez nas análises industriais e científicas as torna indispensáveis na pesquisa e na indústria moderna. Nesse trabalho, será apresentado alguns dados teóricos da literatura referenciando as técnicas descritas com o objetivo de validar dados analíticos a partir de amostras minerais.

Palavras-chave: RESOLUTION; Ablação a Laser; ICP-MS; Material de Referência Certificado; Minerais.

Abstract

Strategic minerals are essential resources a country's economic and technological development. In Brazil, the mineral diversity is vast, and the country is a major producer of several of these minerals, which play a crucial role in vital industrial sectors. The country relies on imports to meet some demands for strategic minerals, such as rare earths and tantalum. Some analytical techniques such as ICP-MS and LA-ICP-MS are powerful tools for determining a plethora of elements, contributing significantly to areas such as mining, environmental sciences, health and archaeology. The combination of its analytical capabilities with the growing need for precision, accuracy and speed, both in academia and in today's modern industry. In this work, some data found in the literature will be presented in order to demonstrate the analytical potential applied to mineral samples.

Key words: RESOLUTION; Laser Ablation; ICP-MS; Certificate Reference Material; Minerals.

1. Introdução

O desenvolvimento de uma nação e o bem-estar de sua população não se tornam exequíveis sem o uso intensivo e ao mesmo tempo, racional, dos bens minerais. O Brasil possui ampla diversidade de minerais, graças a suas dimensões continentais e diversificada geologia, além de ser grande produtor de insumos básicos para a indústria, provenientes da mineração.

Conforme consta no PNM-2030 (BRASIL, 2010), um mineral estratégico, é aquele que se associa a três condições referenciais, são elas: (i) bem mineral do qual o Brasil depende de importação em alto percentual para o suprimento de setores vitais de sua economia; (ii) minerais que deverão crescer em importância nas próximas décadas por sua aplicação em produtos de alta tecnologia; (iii) determinados recursos minerais em que o País apresenta vantagens comparativas essenciais para sua economia pela geração de divisas. Dentre alguns materiais estratégicos, podemos citar minérios portadores de molibdênio, elementos do grupo da platina, tântalo, tungstênio, lítio, cobalto e elementos terras raras (SILVA *et al.*, 2023; GOUVEIA, R. M. 2023)).

Para a caracterização química desses minerais, são necessárias técnicas analíticas exatas e precisas. A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) permite análises rápidas e multielementares, com baixos limites de detecção usando um pequeno volume de amostra. A introdução de mais um quadrupolo no espectrômetro de massa, também conhecido como triplo quadrupolo (ICP-MS/MS), permite um maior controle dos íons que acessam a célula de colisão/reação (CRC) e eliminação da maioria dos interferentes (BALCAEN *et al.*, 2015). Por outro lado, a utilização de uma câmara de ablação a laser (LA) permite trabalhar diretamente com amostras sólidas, com pouco ou nenhum preparo. A interação da amostra com o laser gera um aerossol que é transportado para o ICP-MS por uma corrente gasosa. É uma técnica de rotina muito utilizada em diversos tipos de amostras, como: amostras biológicas, produtos metálicos como aço ou ligas, amostras geológicas e arqueológicas. A técnica de LA-ICP-MS apresenta vantagens bem relevantes como análise direta de amostras sólidas, ou se possuir superfície irregular, sua preparação é relativamente fácil; pode ser aplicada para todos os tipos de amostras; conferindo rapidez, baixos limites de detecção (ppm a ppb) e é visualmente não destrutiva. Outra vantagem é que é uma análise “seca”, sem água proveniente da digestão, minimizando a formação de poliatômicos na introdução da amostra no quadrupolo. Porém, apresenta também desvantagens significativas incluindo efeitos de fracionamento; dificuldade de encontrar padrões de calibração com composições semelhantes às amostras; variação nos resultados analíticos, que dependem do tipo de material, do grau de heterogeneidade, da sua superfície e a quantidade de material removido que pode variar entre os rasters (CARVALHO, 2001).

2. Objetivos

Avaliar e validar a qualidade de dados analíticos gerados por ICP-MS/MS e LA-ICP-MS/MS em amostras minerais.

2.1 Objetivos Específicos

- Desenvolvimento de métodos analíticos para análise de elementos de interesse por ICP-MS/MS, utilizando materiais certificados de referência (MRC) de matrizes diversas.
- Desenvolvimento de métodos analíticos para análise de elementos de interesse por LA-ICP-MS/MS, utilizando materiais certificados de referência (MRC) de matrizes diversas.
- Avaliação e validação dos dados gerados pelos métodos analíticos desenvolvidos;
- Validação e comparação dos métodos analíticos desenvolvidos.

3. Material e Métodos

Para a realização do objetivo do projeto, será utilizado o Laser modelo RESolution-SE da Applied Spectra acoplado a um ICP-MS/MS modelo 8900 da Agilent (LA-ICP-MS/MS), Figuras 1, 2 e 3.



Figura 1: RESolution Applied Spectra

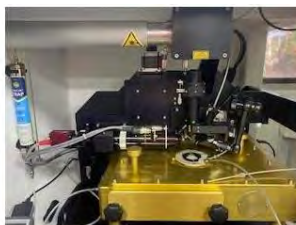


Figura 2: Câmara de Ablação

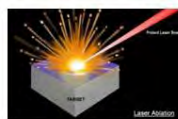


Figura 3: Laser Ablation

4. Resultados e Discussão

Neste relatório não serão apresentados resultados e conclusões do projeto em si. Durante este período inicial de vigência da bolsa, foi realizada uma ambientação no laboratório, acompanhamento e instalação do equipamento de ablação, alguns treinamentos de equipe operante do equipamento, testes experimentais com padrões e familiarização com a técnica, além da revisão bibliográfica. Será apresentado uma breve teoria sobre a técnica analítica em questão, sua relevância na pesquisa e resultados providos pela literatura.

LA-ICP-MS é uma poderosa tecnologia analítica que permite que análises elementares e isotópicas altamente sensíveis sejam realizadas diretamente em amostras sólidas. Começa com um feixe de laser focado na superfície da amostra sólida conduzindo a ablação e vaporização. As partículas ablacionadas (na forma de aerossol) são então transportadas por um gás carreador, He e/ou Ar, para a fonte de excitação secundária do instrumento ICP-MS para dissociação e ionização da massa amostrada. Os íons excitados pelo plasma são subsequentemente focalizados e separados por um filtro de massas (quadrupolo) e introduzidos em um detector de espectrômetro de massa para análise elementar e isotópica.

A Applied Spectra lançou uma apresentação-comunicação pessoal (Hencher, 2001) usando Resolution-SE com laser de nanosegundos e comprimento de onda de 193 nm acoplado ao ICP-MS/MS 8900 triplo quadrupolo da marca Agilent para fazer análises experimentais com o mineral apatita. Apatita é um mineral do

Arevalo, *et al* em 2012, pesquisaram sobre avanços em ablação a laser e ICP-MS de 2008 a 2009 enfatizando melhorias de sensibilidade, mitigação de efeitos de fracionamento e exploração de novas aplicações. Em particular, as técnicas LA-ICP-MS permitem aquisição rápida, reproduzível (alta precisão) e robusta a partir de ampla faixa de análise bem como: medições multielementares, escala micrométrica; baixos limites de detecção; produção limitada de hidreto/óxido e efeitos de matriz espectral (isobárica); e, a capacidade de pré-ablação do substrato da amostra evitando contaminação da superfície. Além disso, os métodos de ablação a laser usam quantidades menores de amostra (μm) do que as análises de solução tradicionais (mg), permitem a implementação de padronização interna e/ou técnicas de calibração externa e não necessitam do manuseio de ácidos purificados perigosos (e caros).

Segundo Limbeck e seus colaboradores, em 2015, utilizaram LA-ICP-MS para analisar quantitativamente elementos traço em amostras ambientais, biológicas e biomédicas. Os problemas fundamentais do LA-ICP-MS, como comportamento de ablação dependente de amostra e fracionamento elementar, podem ser ainda mais pronunciados em aplicações ambientais e de ciências biológicas como resultado da grande variedade de tipos e condições de amostra. Alta sensibilidade combinada com excelente resolução espacial é a principal razão para usar o LA-ICP-MS. Conceitos aprimorados para preparação de amostras, bem como para aplicação de padrões correspondentes à matriz, aumentarão ainda mais o potencial do LA-ICP-MS para a análise de amostras ambientais, biológicas e biomédicas. Outra vantagem desse sistema LA-ICP-MS como uma alternativa aos procedimentos tradicionais é a disponibilidade de materiais de referência apropriados.

Teodoro (2018), desenvolveu em sua dissertação de mestrado análises *in situ* por ablação a laser acoplado ao ICP-MS para óxidos de ferro e estudos mineralógicos, petrográficos e geoquímicos em itabiritos e veios do depósito Serra do Sapó, MG. O equipamento utilizado nesse trabalho apresentou um sistema de ablação a laser New Wave, modelo UP-213 A/F com super célula e espectrômetro ICP-MS quadrupolo, ELAN 6100 DRC, Perkin Elmer/SciexTM. As condições analíticas do trabalho incluíram: laser com frequência de 10 e 20 Hz e energia para ablação variando de 20 a 30 J/cm². O gás He (1,1 l/min) foi empregado como gás de arraste. Durante a análise de LA-ICP-MS ocorreu a ablação da amostra com até 10 μm de profundidade. As análises foram realizadas nos minerais kenomagnetita, martita e variedades de hematita tabular e especularita. Para este processamento, foi utilizado o software GLITTER e para tratamento dos dados o software ioGAS. Análises por LA-ICP-MS indicaram que os principais elementos traço identificados em conteúdo são Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn e Zn.

O trabalho publicado por Andrews, H. B. *et al.* (2024) emprega duas técnicas analíticas baseadas em laser (espectroscopia de emissão ótica induzida por laser (LIBS) e ablação a laser (LA) para determinar a composição elementar e isotópica de minerais contendo urânio. LIBS e LA foram realizados em um Elemental Scientific Lasers image GEOLIBS. Sistema comercial equipado com um Laser Excimer de 193 nm que é focado através de uma abertura de feixe XYR (fornecendo pontos de ablação quadrados) em uma câmara de ablação purgada com hélio. Todas as medições LIBS e LA-ICP-MS foram processadas pelo software Lolite 4.8. O LIBS monitorou efetivamente os elementos em massa (por exemplo, Ca, Mg) e detectou espécies de nível

inferior (por exemplo, V, Sr) que eram indicativas de inclusões de interesse. Os resultados fornecidos pelas análises de LA-ICP-MS foram capazes de extrair informações importantes dos minerais de urânio, incluindo discernir sua forma química (por exemplo, finchita de carnotita, vanadatos de uranila contendo Sr e K, respectivamente), bem como sua composição isotópica de $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$.

Uma pesquisa bibliométrica utilizando o VOSviewer, que é uma ferramenta para construção, visualização e análise de dados de redes bibliométricas usando dados do Web of Science, utilizando as palavras chave: Laser ablation, Resolution, 193 nm e LA-ICP-MS. Foram encontrados 43 artigos na literatura e a Figura 5 mostra a conexão entre essas palavras. Foi possível ver que além das palavras selecionadas, outras também são importantes nessa conexão. Além disso, é notório na Figura 5, que a palavra Resolution não apareceu na varredura do mapa, o que nos leva a entender sobre o ineditismo desse equipamento na literatura.

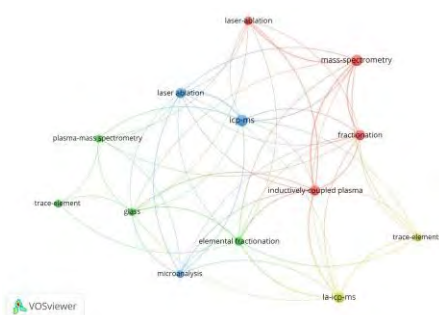


Figura 5: Mapa Bibliométrico obtido a partir do software VOSviewer usando como base do referencial teórico Web of Science.

5. Conclusão

Os resultados obtidos da literatura se mostraram satisfatórios com o esperado na determinação de elementos de interesse e indicaram que a técnica LA-ICP-MS tem vantagens bem relevantes como rapidez analítica, reprodutibilidade nas medidas, robustez, baixos limites de detecção e determinação multielementar. Nesse relatório não foi apresentado resultados provenientes do projeto em menção, visto que houve uma ambientação no laboratório, instalação do equipamento e treinamento de equipe operante do Laser 193nm e do software GeoStar para tratamento de dados.

6. Agradecimentos

Ao meu supervisor Dr. Arnaldo Alcover Neto, e ao Dr. Manuel Castro Carneiro, por suas contribuições e ajuda na elaboração do trabalho, ao CETEM pela oportunidade e ao CNPq pela concessão de bolsa PCI.

7. Referências Bibliográficas

ANDREWS, H.B.; JR, D. Q.; BRADLEY, V. C.; SPANO, T. L.; PETRUS, J. A.; PAUL, B.; ZIRAKPARVAR, N. A.; DUNLAP, D. R.; HEXEL, C. R.; MANARD, T. **Advancing Elemental and Isotopic Analysis of Uranium Mineral Inclusions: Rapid Screening via Laser -Induced Breakdown Spectroscopy and High-Resolution Laser Ablation-ICP-MS Mapping**. *Microchemical Journal*, v. 196, p. 109605, 2024.

AREVALO, R. Jr; BELLUCCI, E.; McDONOUGH, W.F. **GGR Biennial Review: Advances in Laser Ablation and Solution ICP-MS from 2008 to 2009 with Particular Emphasis on Sensitivity Enhancements, Mitigation of Fractionation Effects and Exploration of New Applications**. *Geostandards and Geoanalytical Research*, v. 34, n. 4, p.327 – 341, 2012.

Brasil. Ministério de Minas e Energia (MME). (2010). **Plano Nacional de Mineração 2030: geologia, mineração e transformação mineral**. Brasília, DF: Ministério de Minas e Energia-MME. 178 p. Disponível em: <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia--mineracao-e-transformacao-mineral/plano-nacional-de-mineracao-2030-1>>. Acesso em: 08 out 2024.

BALCAEN, L.; BOLEA-FERNANDEZ, E.; RESANO, M.; VANHAECKE, F. Inductively coupled plasma e Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS): A powerful and universal tool for the interference- free determination of (ultra)trace elements - A tutorial review. *Analytica Chimica Acta*, v. 894, p. 7-19, 2015.

CARVALHO, M. **Using laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) to source archaeological lithic remains from the upper palaeolithic open-air sites of the Côa Valley**. 2001. 52p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Ciências Arqueológicas, Universidade de Bradford, Bradford, Portugal.

HENSCHER, L. X. University of Minnesota, Minneapolis, MN. Personal communication. *The ASC Style Guide*, v. 315-136, 2001.

LIMBECK, A.; GALLER, P.; BONTA, M.; BAUER, G.; MISCHKAUER, W.; VANHAECKE, F. **Recent advances in quantitative LA-ICP-MS analysis: challenges and solutions in the life sciences and environmental chemistry**. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 407, p. 6593–6617, 2015.

SILVA, L. I. D.; DOARES, L. G.M; L.; PEREIRA, M. M. MS. C.; NETO, A. A.; FRAGA, I. G.; CARNEIRO, M. C. O. uso da ablação a laser combinada com Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (LA_ICP_MS) para a quantificação de elementos terras-raras em amostras geológicas: um Tutorial Básico. *RVO – Revista Virtual de Química*, v. 16, p. 271-281, 2024

GOUVEIA, R. M. **A caracterização química e mineralógica de Terras-raras e minerais associados no CDTN**. Disponível em: <https://antigo.cdtm.br/ultimas-noticias/121/newsletter/360-caracterizacao-quimica-e-mineralogica-de-terras-raras-e-minerais-associados>. Acesso em: 15 out 2024.

TEODORO, M. **Análises in situ por ablação a laser ICP-MS em óxidos de ferro e estudos mineralógicos, petrográficos e geoquímicos em itabiritos e veios do depósito Serra do Sapo, MG**. 2018. 128p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (Brasil).

Seção de Materiais Didáticos do IGc-USP. Disponível em: <<https://didatico.igc.usp.br/minerais/fosfatos/apatita/#:~:text=As%20apatitas%20s%C3%A3o%20alguns%20dos, substitui%C3%A7%C3%B5es%20complexas%20na%20sua%20estrutura>>. Acesso: 14 out 2024.

Análise isotópica de mercúrio como ferramenta para compreensão de fontes antropogênicas na contaminação ambiental

Mercury isotope analysis as a tool for understanding anthropogenic sources of environmental contamination

Yan Ribeiro de Almeida Fernandes
Bolsista PCI, Biólogo, M.Sc em Geografia

Zuleica Carmen Castilhos
Supervisora, Bioquímica, D. Sc em Geociências

Resumo

O Brasil é signatário da Convenção de Minamata, que exige o decréscimo de emissões e liberações de fontes antropogênicas de mercúrio (Hg) para o ambiente como forma de proteção à saúde humana e dos ecossistemas. Portanto, é necessário compreender a contribuição relativa de fontes antropogênicas e naturais desse elemento na natureza. No Brasil, uma importante fonte antropogênica de uso intencional de Hg é a mineração artesanal e em pequena escala (MAPE) de ouro, que ocorre essencialmente na Amazonia, onde a população indígena e ribeirinha tem no consumo de peixes preponderante, quando não única, fonte de proteínas. O Hg liberado para o meio ambiente é metilado a metilmercúrio, uma neurotoxina, que se acumula e biomagnifica nos peixes, podendo representar riscos à saúde humana. O objetivo geral deste trabalho foi compreender as potenciais aplicações dos isótopos de Hg na identificação das fontes emissoras, com ênfase na MAPE de ouro. Para tanto, foi realizado um levantamento bibliográfico preliminar em dois indexadores de artigos, onde foram encontrados 8.329 artigos sobre isótopos de Hg, sendo 1.325 relacionados também à mineração de ouro. Esse estudo iniciou com o entendimento dos conceitos básicos da área e evoluiu para a análise da razão de fracionamento de isótopos de Hg em áreas relacionadas a MAPE de ouro. Concluímos que essa é uma poderosa ferramenta para os estudos ambientais, podendo contribuir para a formulação de políticas públicas mais efetivas voltadas para a redução da poluição por Hg, em especial, na Amazonia.

Palavras-chave: isótopos de mercúrio; poluição; pequena mineração de ouro; Amazônia.

Abstract

Brazil is a signatory to the Minamata Convention, which requires a reduction of mercury emissions and releases into the environment to protect human health and ecosystems. Therefore, understanding the relative contribution of anthropogenic and natural sources of mercury in nature is essential. In this context, the main objective of this study was to explore the potential applications of mercury isotopes in identifying emission sources, with a focus on small-scale gold mining. A preliminary literature review was conducted using two article indexers, yielding a total of 8,329 articles on Hg isotopes, 1,325 of which were also related to gold mining. From two articles, significant current insights into Hg isotopes and their potential applications for

identifying Hg emission sources in various environmental matrices based on specific isotopic signatures were gathered. Thus, Hg isotopic composition analysis emerged as a powerful tool in environmental studies, with the potential to support more effective public policies that target major sources of pollution to reduce Hg emissions.

Key words: Mercury isotopes; pollution; small-scale gold mining; Amazon.

1. Introdução

O mercúrio (Hg) é um metal líquido ou gasoso à temperatura ambiente, considerado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como uma das dez substâncias ou grupo de substâncias tóxicas de maior preocupação para a saúde pública. É um elemento encontrado na natureza, tendo como principal fonte litogênica o minério de cinábrio (Kulikova et al. 2019). Sua liberação para o meio ambiente pode ocorrer por fontes naturais e antropogênicas. As fontes naturais são processos geogênicos, tais como processos erosivos/intempéricos e atividades vulcânicas. As fontes antropogênicas são a principal fonte de contaminação desse elemento para o ambiente (Pavithra et al., 2022; CETESB, 2022). Entre elas, as principais são a fabricação e descarte inadequado de lâmpadas fluorescentes, termômetros, barômetros, processos metalúrgicos, fungicidas, inseticidas e, sobretudo, a mineração artesanal e em pequena escala (MAPE) de ouro (CETESB, 2022; Minamata Convention on Mercury, 2023). No Brasil, a MAPE de ouro ocorre essencialmente na Amazônia, e foi estimada uma perda de mais de 200 toneladas de mercúrio associadas à produção legalizada e ilegal de ouro, no ano de 2016 (Castilhos e Domingos, 2024).

Uma vez no meio ambiente, o Hg pode ser transferido entre os compartimentos ambientais e sofrer processos de oxidação-redução, principalmente na atmosfera, com posterior deposição seca e úmida sobre os solos e recursos hídricos. No meio aquático, o Hg é metilado resultando em metilmercúrio (MeHg) em um processo mediado por bactérias sulfato-redutoras e metanogênicas presentes nos sedimentos de fundo (Pavithra et al., 2022). O MeHg é a forma mais tóxica (neurotóxica e teratogênica) do Hg e por isso, de maior preocupação. Devido a capacidade de bioacumulação e biomagnificação na rede trófica (Scheuhammer et al., 2007; Castilhos et al., 2015), atinge os maiores teores em peixes de topo de cadeia.

Atualmente, um dos grandes desafios para a mitigação da contaminação ambiental por Hg é a identificação das fontes emissoras e a compreensão do comportamento desse elemento no meio ambiente a partir de cada fonte. O poder discriminatório da técnica de isótopos estáveis baseia-se nos efeitos de fracionamento isotópico, isto é, nos processos que provocam alterações nas abundâncias relativas dos isótopos entre reagentes e produtos em certas reações (Caxito e Silva, 2015). Nesse sentido, os processos químicos, físicos e biológicos produzem razões isotópicas específicas que podem ser indicativas da origem, do grau de pureza e dos processos de fabricação aos quais os produtos foram submetidos. Em que pese os altos custos, essa técnica vem tendo ampla aplicação em estudos ambientais em todo o mundo.

2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é compreender as potenciais aplicações dos isótopos de Hg na identificação das fontes emissoras, com ênfase na mineração artesanal e em pequena escala de ouro.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a. Realizar um levantamento bibliográfico sobre estudos ambientais com isótopos de Hg;
- b. Levantar as principais aplicações dos isótopos de Hg na identificação de fontes de contaminação antrópica e dominar os conceitos básicos da área;
- c. Identificar as mais relevantes publicações sobre isótopos de Hg aplicados à pequena mineração de ouro.

3. Material e Métodos

Uma revisão bibliográfica preliminar foi realizada a fim de organizar as informações atuais sobre isótopos de Hg e suas aplicações na identificação das fontes emissoras, com ênfase na mineração artesanal e em pequena escala de ouro. Para tal, foram realizadas buscas em dois indexadores de artigos científicos: SciELO e Google Acadêmico. As palavras-chave utilizadas, em português e em inglês foram: isótopos de mercúrio; contaminação; mineração de ouro em pequena escala; *Mercury isotopes*; *contamination*; *small-scale gold mining*.

Foram estudados artigos para a compreensão dos processos físico-químicos básicos dos isótopos estáveis, buscando a compreensão dos conceitos dessa área de estudo. Na sequência, foram selecionados dois artigos recentes que relacionam as razões isotópicas de Hg em diversas matrizes ambientais e biológicas, tendo como fonte antropogênica atividades de mineração.

4. Resultados e Discussão

A partir do levantamento bibliográfico, foram encontrados 8.329 resultados (Tabela 1). Desse total, 84% (7.004) corresponderam a busca por "isótopos de mercúrio" e "*Mercury isotopes*". Ao incluir outras palavras-chave de interesse da pesquisa como "contaminação", "mineração de ouro em pequena escala", ou "*contamination*" e "*small-scale gold mining*" os resultados diminuíram para 1325, aproximadamente 16% do total de resultados encontrados. Esse dado pode indicar que embora exista uma vasta literatura abordando o tema dos isótopos de Hg, apenas uma pequena parte aborda o assunto relacionando-o com a MAPE de ouro. Isso pode ser uma consequência da maior execução desse tipo de pesquisa em países desenvolvidos pelos altos custos e necessidade de equipamentos sofisticados, ou ainda pelo fato da MAPE de ouro não ser uma fonte existente em seus territórios. Chama a atenção também que no Scielo os resultados sejam quase insignificantes quando comparados aos obtidos pelo google acadêmico.

Tabela 1. Número de artigos obtidos a partir do levantamento bibliográfico utilizando as palavras-chave selecionadas em dois sistemas indexadores.

Termos	Indexador	Número de artigos científicos
Isótopos de mercúrio; contaminação; mineração de ouro em pequena escala	SciElo	1
Mercury isotopes; contamination; small-scale gold mining	SciElo	1
Isótopos de mercúrio	SciElo	0
Mercury isotopes	SciElo	5
Isótopos de mercúrio; contaminação; mineração de ouro em pequena escala	Google Acadêmico	3
Mercury isotopes; contamination; small-scale gold mining	Google Acadêmico	1.320
Isótopos de mercúrio	Google Acadêmico	39
Mercury isotopes	Google Acadêmico	6.960
Total	-	8.329

4.1 Razão isotópica e fracionamento isotópico de Hg

A partir do estudo de artigos aqui referenciados foi possível conhecer que a razão relativa de um determinado isótopo em uma amostra é geralmente expressa como a razão entre esse isótopo e outro isótopo estável do mesmo elemento (Caxito e Silva, 2015). Normalmente, o segundo isótopo é o mais leve e abundante do elemento. Portanto, as análises são reportadas como a razão entre o isótopo pesado e o isótopo leve. Nesse sentido, a interpretação dos resultados foca na diferença relativa entre amostras analisadas sob condições iguais, e não nos valores absolutos de cada medição. As razões isotópicas são normalmente representadas através da notação δ , em valores de ‰ (per mil), como demonstrado na Equação 1:

$$\delta = [(R_{\text{amostra}} - R_{\text{padrão}}) / R_{\text{padrão}}] * 1000 \quad (1)$$

Onde R_{amostra} é a razão isotópica medida na amostra e $R_{\text{padrão}}$ é a mesma razão de um padrão, que geralmente é um material de referência do laboratório (calibrado a partir de um padrão internacional). Portanto, valores δ são reportados em comparação a um padrão internacionalmente reconhecido, que é arbitrariamente fixado em 0‰. No caso do Hg, um padrão amplamente utilizado é o NIST SEM 3133 (Figueiredo, 2018). Valores de δ negativo significam que a amostra é enriquecida no isótopo leve (ou empobrecida no isótopo pesado), por outro lado valores positivos de δ apontam que a amostra é enriquecida no isótopo pesado do elemento em questão, em relação ao padrão utilizado.

O Hg possui sete isótopos estáveis (Figura 1) com uma diferença de massa aproximada de 4% (Figueiredo, 2018). Neste elemento observam-se dois tipos de fracionamento isotópico em amostras naturais: o fracionamento dependente da massa (FDM) e o fracionamento independente da massa (FIM) (Blum e Bergquist, 2007). O FDM é frequentemente utilizado para rastrear fontes e processos, enquanto o FIM tem sido empregado para identificar reações fotoquímicas em ambientes aquáticos (Eckley et al., 2023).

Quadro 1. Isótopos estáveis do Hg e suas respectivas abundâncias (fonte: Figueiredo, 2018).

Isótopos estáveis de Hg	Abundância
196Hg	0.15
198Hg	9.97
199Hg	16.87
200Hg	23.10
201Hg	13.18
202Hg	29.86
204Hg	6.87

O FDM ocorre durante reações cinéticas e de equilíbrio e é comumente representado utilizando o $\delta^{202}\text{Hg}$. O processo de FIM é caracterizado pelo desvio na escala do FDM, o que acarreta no enriquecimento de isótopos ímpares do Hg no meio (Figueiredo, 2018). Blum e Bergquist (2007) propuseram a nomenclatura do FIM do Hg e seguiu a mesma já utilizada para os elementos O e S. A razão $^{202}\text{Hg}/^{198}\text{Hg}$ é utilizada para estabelecer valores teóricos para o $\delta^{199}\text{Hg}$, $\delta^{200}\text{Hg}$, $\delta^{201}\text{Hg}$, $\delta^{204}\text{Hg}$ e com base na metodologia proposta por Young, Galy e Nagahara (2002) foram calculadas as constantes que devem ser utilizadas para calcular o $\Delta^{\text{xxx}}\text{Hg}$.

4.2 Utilização da composição isotópica de Hg na identificação de fontes poluidoras

Em um estudo de Goix et al. (2019), o principal objetivo foi traçar as fontes e quantificar a contaminação por Hg resultante da MAPE de ouro em um sistema fluvial tropical na bacia do Rio Oyapock, na Guiana Francesa. Para entender as fontes de Hg no ambiente foram realizadas análises da composição isotópica de Hg a partir de amostras de água, sedimentos fluviais, solo e Hg metálico líquido utilizado no processo de amalgamação do ouro. Além da determinação de Hg total (HgT), foram realizadas também análises de especiação. Os autores integraram as análises isotópicas e modelos estatísticos como a regressão linear múltipla (MLR) e o modelo de mistura binária, permitindo estimar a contribuição de Hg antropogênico, isto é, todo Hg proveniente da pequena mineração de ouro (Hg líquido ou oriundo da erosão/desmatamento); e distinguir essas diferentes origens antropogênicas desse elemento. A assinatura isotópica do Hg, integrada aos modelos estatísticos utilizados no estudo, permitiram avaliar que os sedimentos amostrados estão contaminados pelos garimpos de ouro, sendo 78% do HgT de origem antropogênica. Além disso, dentro desse percentual, mais da metade do Hg antropogênico (66-74%) teve origem no Hg líquido utilizado durante o processo de amalgamação de ouro. O restante do percentual de Hg antropogênico apresentou como principal fonte a erosão causada pela atividade decorrente do desmatamento e movimento de solos, que, por sua vez, são ricos em Hg.

Em outro estudo, Eckley et al. (2023), utilizaram a análise dos isótopos de Hg para rastrear a origem desse elemento em sedimentos fluviais, água e tecido de peixe, diferenciando a contaminação de uma mina de Hg abandonada de outras fontes. O fracionamento isotópico do Hg mostrou que os rejeitos da mina ($\delta^{202}\text{Hg}$: $-0,36\% \pm 0,03\%$) possuíam composição isotópica distinta em relação ao background de solos ($\delta^{202}\text{Hg}$: $-2,30\% \pm 0,25\%$), permitindo a identificação da contribuição da mina nas diferentes matrizes ambientais. De forma análoga, diferenças na composição isotópica foram observadas entre a água do rio afetada pelos rejeitos ($\delta^{202}\text{Hg}$ ligado a partículas: $-0,58\%$; dissolvido: $-0,91\%$) e a água de um rio de referência ($\delta^{202}\text{Hg}$ ligado a partículas: $-2,36\%$; dissolvido: $-2,09\%$). No sedimento, a composição isotópica do Hg indicou que a proporção de Hg relacionada ao despejo da mina aumentou com as concentrações de HgT. No entanto, em peixes, a relação entre a concentração de HgT e a origem do Hg foi mais complexa. Embora os sedimentos e a água indiquem nesse estudo uma alta proporção de isótopos de Hg relacionado à mina, os peixes com concentrações mais altas de HgT apresentaram uma menor proporção de Hg proveniente da mina, sugerindo que a origem desse elemento nos tecidos dos peixes pode ser mais influenciada pela disponibilidade de MeHg e seus hábitos alimentares. Ou seja, mesmo que um peixe apresente alta concentração de HgT nos tecidos, não significa, necessariamente, que a maior parte desse Hg venha da mina. Isso pode ocorrer pelo fato de que o Hg inorgânico liberado pela mineração possui menor biodisponibilidade para a formação de MeHg em comparação com fontes atmosféricas de Hg. Portanto, embora o Hg inorgânico proveniente da mina esteja presente no ambiente, ele pode não ser tão facilmente convertido em MeHg quanto o Hg que vem de outras fontes, como a deposição atmosférica. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ e $\Delta^{199}\text{Hg}$ nos tecidos dos peixes indicam que existe uma maior influência do Hg proveniente da mina nos peixes que possuem hábitos alimentares detritívoros (mais associados ao sedimento) e menos em organismos planctônicos.

5. Conclusão

Os resultados encontrados apontam que embora haja uma vasta produção em torno do tema pesquisado, há uma menor parte relacionada a estudos envolvendo a mineração artesanal e em pequena escala de ouro. Por se tratar de um levantamento bibliográfico preliminar, é necessário ainda que outros indexadores sejam acessados e uma quantidade maior de artigos seja analisada a fim de elucidar todas as potencialidades e aplicações dos isótopos de Hg para os estudos ambientais.

A partir dos artigos analisados foi possível concluir que as assinaturas isotópicas de Hg podem ser utilizadas como valiosas ferramentas na identificação das fontes emissoras de Hg para o meio ambiente em diferentes matrizes ambientais. Além disso, essa abordagem pode ser integrada a outras análises, como análises estatísticas para auxiliar no detalhamento das vias pelas quais o Hg entra em um determinado compartimento ambiental, podendo contribuir para a formulação de políticas públicas mais efetivas na redução das emissões de Hg. As próximas etapas desse projeto contemplam as metodologias de quantificação de isótopos de Hg e a identificação de laboratórios/grupos nacionais que realizam essas análises, visando futura cooperação.

6. Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela infraestrutura, ao Programa de Capacitação Institucional – PCI/CNPq pela bolsa concedida e, também, à Dra. Zuleica Castilhos e ao Laboratório de Especificação de Mercúrio Ambiental (LEMA) pelo apoio, contribuição e incentivo no desenvolvimento deste projeto.

7. Referências Bibliográficas

BLUM, J. D.; BERGQUIST, B. A. Reporting of variations in the natural isotopic composition of mercury. *Analytical and bioanalytical chemistry*, v. 388, p. 353-359, 2007.

CASTILHOS, Z. C.; DOMINGOS, L. M. B. A picture of artisanal and small-scale gold mining (ASGM) in Brazil and its mercury emissions and releases. *Environmental Geochemistry and Health*, v. 46, n. 3, p. 101, 2024.

CASTILHOS, Z. et al. Human exposure and risk assessment associated with mercury contamination in artisanal gold mining areas in the Brazilian Amazon. *Environmental Science and Pollution Research International*, v. 22, p. 11255-11264, 2015.

CAXITO, F. A.; SILVA, A. V. Isótopos estáveis: fundamentos e técnicas aplicadas à caracterização e proveniência geográfica de produtos alimentícios. *Geonomos*, 2015.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2022. Ficha de Informações Toxicológica: Mercúrio. São Paulo. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2021/05/Mercu%CC%81rio.pdf>>. Acesso em: 28 de outubro de 2024.

ECKLEY, C. S. et al. Using mercury stable isotope fractionation to identify the contribution of historical mercury mining sources present in downstream water, sediment and fish. *Frontiers in environmental chemistry*, v. 4, p. 1096199, 2023.

FIGUEIREDO, T. de S. **Biogeoquímica do mercúrio durante os dois últimos ciclos glacial/interglacial: uma avaliação dos efeitos da paleocirculação no registro sedimentar deste elemento no Atlântico Sudoeste**. 2018. Tese (doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, (Brasil).

GOIX, S. et al. Quantifying the impacts of artisanal gold mining on a tropical river system using mercury isotopes. *Chemosphere*, v. 219, p. 684-694, 2019.

KULIKOVA, T. et al. Total mercury, chromium, nickel and other trace chemical element contents in soils at an old cinnabar mine site (Merník, Slovakia): anthropogenic versus natural sources of soil contamination. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 191, p. 1-18, 2019.

Minamata Convention on Mercury (2023). Minamata Convention on Mercury: text and annexes. United Nations Publication. p. 15-86. Setembro de 2023.

PAVITHRA, K. G. et al. Mercury sources, contaminations, mercury cycle, detection and treatment techniques: A review. *Chemosphere*, p. 137314, 2022.

SCHEUHAMMER, A. M. et al. Effects of environmental methylmercury on the health of wild birds, mammals, and fish. *AMBIO: a Journal of the Human Environment*, v. 36, n. 1, p. 12-19, 2007.

YOUNG, E. D.; GALY, A.; NAGAHARA, H. Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 66, n. 6, p. 1095-1104, 2002.

Ensaio de concentração de sulfetos por flotação de um minério de Carajás no estado do Pará

Sulfide concentration by flotation of a Carajás' ore in the state of Pará

Yuri Soares da Conceição
Bolsista PCI, Químico.

Hudson Couto
Supervisora, Eng. Químico, D. Sc.

Resumo

Este trabalho teve como objetivo realizar ensaios de concentração por flotação de um minério da província mineral de Carajás no estado de Pará, visando avaliar a concentração de sulfetos associados a metais de interesse da empresa, tais como os metais do grupo da platina - MGP, ou platinum group metals – PGM em inglês, principalmente platina – Pt, paládio – Pd e ródio – Rh, assim como de ouro – Au, níquel – Ni e cobre – Cu. Foi possível alcançar teores de PGM+Au no concentrado entre 4 a 841 g/t, para recuperações metalúrgicas variando entre 6,4% a 76,8%, considerando todos os testes TB, com recuperações mássicas variando entre 0,4 a 7,3%, resultados estes considerados promissores.

Palavras-chave: Flotação; PGM; Luanga; Carajás; Sulfetos.

Abstract

The objective of this study was to perform concentration tests by flotation on an ore from the Carajás mineral province in the state of Pará, in order to evaluate the concentration of sulfides associated with metals of interest to the company, such as platinum group metals - PGM, mainly platinum - Pt, palladium - Pd and rhodium - Rh, as well as gold - Au, nickel - Ni and copper - Cu. It was possible to achieve PGM+Au contents in the concentrate between 4 and 841 g/t, for metallurgical recoveries ranging from 6.4% to 76.8%, considering all TB tests, with mass recoveries ranging from 0.4 to 7.3%. These results are considered promising.

Key words: Flotation; PGM; Luanga; Carajás; Sulfide.

1. Introdução

Uma das classes de minerais mais importantes é a dos sulfetos metálicos, sendo essa a maior fonte de metais não ferrosos da Terra. A maioria dos sulfetos está associada com outros minerais, como óxidos de ferro, ouro ou carvão mineral e não existem em grande escala na crosta terrestre (VAUGHAN, 2006; KYDROS et al., 1993).

Por raramente ser possível separar um sulfeto dos demais por uma única etapa, para o beneficiamento de polissulfetos são necessárias etapas específicas, denominadas de flotação coletiva ou flotação bulk, esta etapa é necessária para que haja a separação dos minerais sulfetados dos demais minerais. Um exemplo deste processo é a flotação do ouro, em que inicialmente são flotados, em conjunto, os minerais sulfetados e as partículas de ouro e em seguida esse concentrado coletivo é tratado por processos hidrometalúrgicos. Os fluxogramas empregados no beneficiamento destes minerais podem variar de acordo com a mineralogia. Para o ouro, por exemplo, é importante saber se está associado a sulfetos ou livre, sua granulometria de liberação, etc. Os fluxogramas de processo podem empregar britagem, moagem e classificação e as etapas de concentração são geralmente feitas por métodos gravíticos (com a utilização de jiques, mesas vibratórias, e concentradores centrífugos, calhas, etc.) e flotação. Fatores com a mineralogia dos minerais portadores ou associados aos metais de interesse, os minerais de ganga presentes, bem como a liberação e distribuição granulométrica irão influenciar na operação unitária de concentração a ser utilizada.

2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi o de realizar ensaios de concentração por flotação de um minério de rocha fresca (RF) da província mineral de Carajás no estado de Pará, a jazida denominada LUANGA. O minério contém minerais contendo paládio – Pd, platina – Pt, ródio – Rh e ouro – Au, além de níquel – Ni e cobre – Cu que também são recuperados no processamento coletivo e geram crédito na venda de concentrados.

Visa ainda avaliar o tempo de moagem do minério e a dosagem do reagente CMC para deprimir o talco antes da flotação de sulfetos associados aos PGM e Au.

3. Material e Métodos

Os estudos de flotação de sulfetos foram realizados em célula mecânica convencional. Os minerais de sulfeto contendo os elementos de interesse (Pt, Pd, Rh, Au, Ni, Cu) são coletados na fração de espuma (concentrado) e as principais gangas são obtidas no afundado (rejeito). Nos estudos de flotação de sulfetos foram avaliadas as seguintes variáveis de processo:

- Efeito da dosagem e do tipo coletor e espumante;
- Efeito da cominuição (P80) no desempenho da flotação;
- Avaliação do circuito de flotação (rougher, cleaner e scavenger);

Os ensaios de flotação foram realizados em uma célula mecânica da marca DENVER, modelo D12, equipada com inversor de frequência, conforme ilustrado na Figura 7. A flotação rougher (RG) foi realizada em uma cuba de 3 L e para a etapa cleaner (CL) foi utilizada a cuba de 1,5 L, na maior parte dos casos.



Figura 1. Máquina de flotação mecânica Denver, modelo D12 do CETEM utilizada nos ensaios de flotação.

A dispersão de ar foi realizada por meio de um rotâmetro, marca OMEL[®], com faixa de vazão de ar entre 1 – 5 L/min. A maior parte dos ensaios de flotação foram realizados sem o ajuste de pH, ou seja, em pH natural.

Condições da flotação em células mecânicas em escala bancada:

- Rotação de condicionamento = 1050 rpm;
- Rotação de flotação = 800 - 1050 rpm;
- Vazão de ar = 3 L/min;
- Porcentagens de sólidos no condicionamento = 60%;
- Porcentagens de sólidos na flotação = 27%;
- Tempo de moagem = 70 min à 80 min;
- Tempo de condicionamento do depressor de talco = 1 min (atuação rápida depressor);
- Tempo de condicionamento do coletor e espumante = 1 min (atuações rápidas);
- pH flotação (adição de reagentes) = 9,8-10 (pH natural).

Reagentes:

- Depressor – CMC
- Coletores: Amil Xantato de Potássio (PAX), Aerofloat 3894 (A-3894) e Aerofloat 208 (A-208);
- Espumantes: MIBC e Aero 65.

Amostras:

- Blend Composta (600009, 600013, 600014, 600015, 600016, 600026, 600030, 600031, 600032, 600033, 600034). Blend Composta (600013, 600015, 600031); Rocha Fresca 60009, 60013, 60014, 60015, 60026, 60030, 60031, 60032 e 60034.

Foi usado 1 kg de amostra para cada ensaio, CMC para deprimir o talco contido na amostra, seguido da adição do coletor Amil Xantato de Potássio (PAX) e uma mistura 1:1 de Aerofloat 3894 e Aerofloat 208 e, por fim, foi adicionado o espumante MIBC ou Aero 65. Os tempos de condicionamentos variaram. Após o ajuste da porcentagem de sólidos, foi injetado o ar, sob vazão controlada para geração de bolhas. As etapas da flotação mudaram entre os testes, buscando sempre aperfeiçoar os resultados. Amostras de concentrado e rejeito de

cada ensaio foram filtrados, secos, pesados e enviados para a análise química, através da técnica de fluorescência de raios X (FRX) ou Fire-Assay para avaliação da recuperação metalúrgica dos ensaios.

4. Resultados e Discussão

4.1. Ensaios dos Testes T

Foram realizados alguns ensaios de flotação em bancada exploratórios para avaliar o tempo de moagem do minério e o uso de CMC para deprimir o talco antes da flotação de sulfetos com PGM e Au. O circuito consistiu em uma flotação *rougher* rápida (CRGH rápido) para retirar um concentrado inicial com maior teor de PGM, seguida de duas etapas adicionais *rougher* para gerar o rejeito final (RRGH) sendo realizados apenas nos três primeiros testes, sendo este circuito adotado para os demais ensaios de flotação denominados TB.

4.2. Ensaios dos Testes TB

As Figuras 2 e 3 apresentam a distribuição granulométrica das amostras TB obtidas via difração laser no equipamento da Malvern, cujas compostas e tempo de moagem variaram para ajuste do P_{80} da amostra para os ensaios de flotação. A Tabela 4 apresenta os tamanhos característicos das amostras usadas nos testes TB.

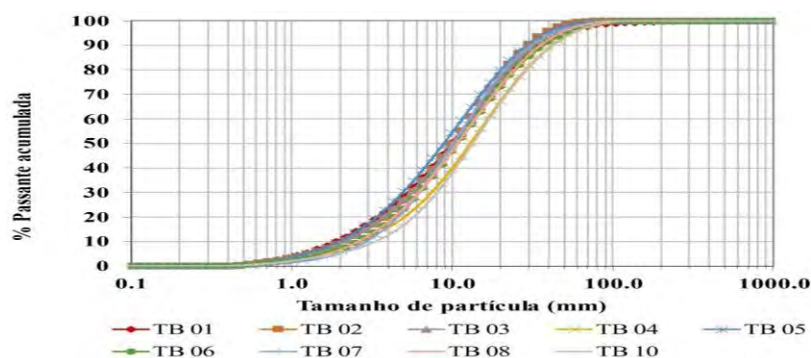


Figura 2. Distribuição granulométrica da composta TB 01 a 10.

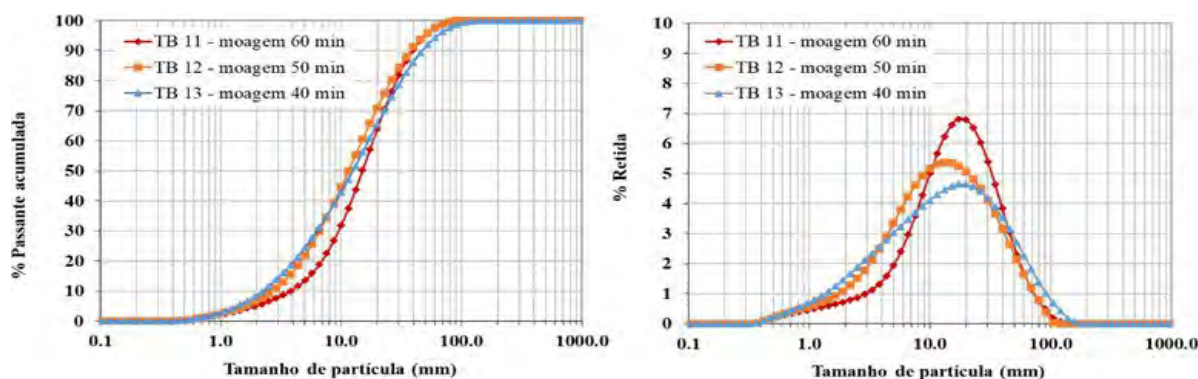


Figura 3. Distribuição granulométrica da composta TB 11,12 e 13.

Observa-se na Figura 3 a variação de tempo de moagem e a distribuição granulométrica da composta de RF 600013, 600015 e 600031 (TB11, 12 e 13), onde o P_{80} pouco variou com valores entre 29 e 32 μm de tamanho, porém observa-se que a configuração da curva de porcentagem retida se torna mais abrangente com um tempo

de moagem de 40 minutos, ou seja, apresenta uma variação maior de tamanhos de partícula ainda que a média dos tamanhos seja próxima ao de moagem de 60 minutos. Para os ensaios de flotação TB relativos às amostras unitárias foi estabelecido um P80 de 25 µm.

Tabela 3. Amostras usadas nos testes TB e seus respectivos tamanhos característicos.

Teste de Flotação	Tipo de Amostra	Tempo de Moagem	Tamanhos característicos (mm)					
			D(0.1)	D(0.2)	D(0.5)	D(0.8)	D(0.9)	D(3,2)
TB 01	RF 600009	75 min	1.9	3.5	9.9	23.4	35.5	4.6
TB 02	RF 600014	90 min	2.1	3.8	10.0	21.4	29.7	4.9
TB 03	RF 600013	80 min	2.1	3.7	10.2	22.8	32.2	4.9
TB 04	RF 600030	80 min	2.7	5.1	13.0	28.8	42.0	5.9
TB 05	RF 600015	80 min	2.0	3.4	8.9	20.2	28.9	4.5
TB 06	RF 600026	80 min	2.6	4.4	10.9	24.7	37.0	5.7
TB 07	RF 600031	80 min	2.9	4.6	10.2	21.3	31.2	6.1
TB 08	RF 600032	80 min	2.6	4.4	10.8	24.4	35.5	5.8
TB 10	RF 600034	80 min	3.4	5.8	13.5	29.2	42.7	6.7
TB 11 - 60 min	RF 600013/15/31	60 min	3.8	6.9	15.0	28.7	39.2	7.2
TB 12 - 50 min	RF 600013/15/31	50 min	2.7	4.7	11.5	26.1	37.7	5.8
TB 13 - 40 min	RF 600013/15/31	40 min	2.2	4.1	12.5	31.5	47.1	5.4

Os ensaios de flotação (TB) visaram avaliar as dosagens de reagentes, o tempo ideal de moagem das amostras e o número ideal de etapas estagiadas de flotação, conforme detalhado na Tabela 5.

Tabela 4. Ensaios de flotação em escala de bancada para os testes de processo TB.

Teste	Amostra	Reagente (g/t)							
		CMC	Estagiado			Total final			
			PAX	MIX 1:1 A3894/A208	MIBC	CMC	PAX	MIX 1:1 A3894/A208	MIBC
TB-01	RF Baixa ALT 600009	200/0/0/100/0/0/50	20/20/20/20/5/10/10	20/20/5/5	30/20	350	105	50	50
TB-02	RF 6000 14	100	20/20/20/20/5/10/10	20/20/5/5	20/20	150	105	50	40
TB-03	RF 600013 (0,89/1,0 g/t)	100	20/20/20/20/5/5/5/10/10	20/20/5	40/30	100	115	45	70
TB-04	RF 600030 (1,89/2,6/3,2 g/t)	400	20/20/20/20/5/10/10	20/20/5/5	40/30	400	105	50	70
TB-05	RF 600015 (2,54/3,36 g/t)	100	20/20/20/20/5/10/10	20/20/5/5	20/20	100	105	50	40
TB-06	RF 600026 (0,79/2,12 g/t)	600	20/20/20/20/5/10/10	20/20/5/5	30/10	600	105	50	40
TB-07	RF 600031 (2,97/9,9 g/t)	500	20/20/20/20/5/10/10	20/20/5/5	40/10/10	550	105	50	60
TB-08	RF 600032 (5,95/7,49 g/t)	500	20/20/20/20/5/10/10	20/20/5/5	40/10	550	105	50	50
TB-09	RF 600033 (1,0/0,36 g/t)	500	20/20/20/20/5/10/10	20/20/5/5	40/10	550	105	50	50
TB-10	RF 600034 (1,0/0,25 g/t)	600/50	20/20/20/20/5/10/10	20/20/5/5	40/10	650	105	50	50

Os resultados dos testes de flotação do processo TB para PGM+Au são apresentados na Tabela 7 e para Ni e Cu na Tabela 8, conforme a seguir.

Tabela 5. Resumo dos testes de flotação Bravo (TB) para PGM+Au.

Teste	Alimentação		Concentrado final			Rejeito final	
	Teor (g/t)		Teor (g/t)	Rec. Met. (%)	Rec Massa (%)	Teor	
	PGM+Au					PGM+Au	PGM+Au
TB-01	1,1	7,3	9,8	67,4	92,7	0,4	32,6
TB-02	1,3	2,1	37,1	60,9	97,9	0,5	39,1
TB-03	2,2	1,1	131,5	75,4	97,5	0,6	24,6
TB-04	3,5	0,4	564,6	69,6	99,3	1,1	30,4
TB-05	2,0	1,4	89,8	62,3	98,1	0,8	37,7
TB-06	1,8	0,4	277,1	57,6	99,4	0,8	42,4
TB-07	13,2	1,2	841,0	76,8	98,8	3,1	23,2
TB-08	11,3	1,6	447,5	62,6	98,4	4,3	37,4
TB-09	1,4	2,7	9,2	18,3	97,3	1,1	81,7
TB-10	0,5	0,7	3,9	6,4	99,3	0,4	93,6
TB-11	5,5	0,9	257,4	41,7	99,1	3,3	58,3
TB-12	4,7	1,5	137,8	43,7	98,5	2,7	56,3
TB-13	4,9	1,3	258,0	66,4	98,7	1,7	33,6

Tabela 6. Resumo dos testes de flotação Bravo (TB) para Ni e Cu.

Teste	Alimentação		Concentrado final				Rejeito final					
	Teor (g/t)		Rec. Massa (%)	Teor (g/t)		Rec. Met. (%)	Rec Massa (%)	Teor		Rec. Met. (%)		
	Ni	Cu		Ni	Cu			Ni	Cu	Ni	Cu	Ni
TB-01	0,2	ND	7,3	0,2	ND	8,2	ND	92,7	0,2	ND	91,8	ND
TB-02	0,3	0,002	2,1	2,6	ND	17,5	ND	97,9	0,3	ND	82,5	ND
TB-03	0,3	0,001	1,1	1,9	ND	17,3	ND	97,5	0,2	ND	82,7	ND
TB-04	0,3	0,034	0,4	5,7	ND	14,0	ND	99,3	0,2	ND	86,0	ND
TB-05	0,3	0,004	1,4	3,6	ND	25,7	ND	98,1	0,2	ND	74,3	ND
TB-06	0,2	0,009	0,4	3,6	ND	10,4	ND	99,4	0,2	ND	89,6	ND
TB-07	0,4	0,014	1,2	5,2	ND	15,2	ND	98,8	0,4	ND	84,8	ND
TB-08	0,3	0,012	1,6	4,9	ND	26,1	ND	98,4	0,2	ND	73,9	ND
TB-09	0,1	0,003	2,7	0,4	ND	7,3	ND	97,3	0,1	ND	92,7	ND
TB-10	0,1	0,008	0,7	0,5	ND	2,6	ND	99,3	0,1	ND	97,4	ND
TB-11	0,3	0,008	0,9	5,9	ND	18,3	ND	99,1	0,2	ND	81,7	ND
TB-12	0,3	0,008	1,5	5,9	ND	26,4	ND	98,5	0,2	ND	73,6	ND
TB-13	0,3	0,008	1,3	7,7	ND	32,9	ND	98,7	0,2	ND	67,1	ND

Obs.: ND - Não definido (análise química do Cu abaixo do nível de detecção ou massa insuficiente para análise).

O teor de PGM+Au no concentrado variou de 4 a 841 g/t, para recuperações variando entre 6,4% a 76,8%, No rejeito, o teor de PGM+Au variou de 0,4 a 4,5 g/t, com recuperações metalúrgicas entre 23,2% a 94%. As recuperações mássicas dos concentrados variaram entre 0,3 a 7,3% considerando todos os testes. O teor de Ni das amostras (alimentação), considerando todos os testes TB, variou de 0,1 a 0,4% e chegaram a valores entre 0,4 a 7,7% no concentrado final, para recuperações metalúrgicas chegando a 33%. Para o Cu os teores das amostras variaram entre 0,001 a 0,039%.

4. Conclusão

- Para os testes TB, o teor de PGM+Au no concentrado variou de 4 a 841 g/t, para recuperações variando entre 6,4% a 76,8% e as recuperações mássicas dos concentrados variaram entre 0,3 a 7,3%;
- O teor de níquel - Ni das amostras de minério avaliadas (alimentação), considerando todos os testes TB variaram de 0,1 a 0,4% e chegaram a valores entre 0,4 a 7,7% no concentrado final, para recuperações metalúrgicas chegando a 33%. Para o cobre - Cu os teores das amostras variaram entre 0,001 a 0,039%;
- Outras rotas serão desenvolvidas para comparar qual ensaio apresentará melhor teor e recuperação mássica e menor consumo de reagentes.

5. Agradecimentos

Agradeço a orientação do Dr. Hudson Couto, aos colegas de trabalho pelo apoio na pesquisa, o CETEM pela infraestrutura e ao CNPQ pela bolsa concedida.

6. Referências Bibliográficas

VAUGHAN, D. J. **Sulfide Mineralogy and Geochemistry**. Miner. Soc. Am. 2006.

KYDROS, K.; MATIS, K.; STALIDIS, G. **Cationic Flotation of Pyrite**. J. Colloid Interface Sci.,155. p. 409-414.1993.